ROK XII KWIECIEŃ 1928 NR 4

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

REDAKTOR
DR KAZIMIERZ KLING
PROF. UNIW. J. K. WE LWOWIE

CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY
WARSZAWA

TREŚĆ ZESZYTU 4-go:

ADRES ADMINISTRACJI: (prenumerata i dostawa pisma, reklamacje, sprawy ogłoszeń i t. p.) WARSZAWA, ŻOLIBORZ, ul. ŁĄCZNOŚCI. TEL. 23-08. Rachunek P. K. O. 149581

ADRES REDAKCJI: (manuskrypty, rysunki, korespondencja z autorami) PROF. DR KAZIMIERZ KLING, LWÓW, ul. DŁUGOSZA 6.

OD REDAKCJI

W dziale głównym „Przemysłu Chemicznego" drukujemy z zasady wyłącznie artykuły oryginalne, które nie ukazały się jeszcze nigdzie w druku.

Rękopisy nadsyłane powinny być pisane pismem wyraźnem (o ile można maszynowem — po dokładnem przejrzeniu przez autora) po jednej stronie kartek, z odstępem między wierszami. Cytaty należy podawać według skrótów uchwalonych przez Unję Międzynarodową (patrz Roczniki Chem. 2. 5/1922).

Redakcja prosi pp. Autorów o umieszczanie na końcu Swych oryginalnych artykułów obok streszczenia polskiego także krótkiego streszczenia w języku angielskim, francuskim lub niemieckim, zaopatrzonego tytułem pracy w tym samym języku.

Autorom prac oryginalnych dostarczamy bezpłatnie 25 sztuk odbitek. Większe ilości odbitek mogą autorowie zamówić w redakcji na koszt własny, zaopatrując manuskrypt odpowiednią wzmianką.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ZESZYT 4. LWÓW, KWIECIEŃ 1928. ROCZNIK XII.

REDAKTOR: PROF. Dr KAZIMIERZ KLING

J. S. TURSKI i J. ROSENZWEIG.

FARBOWANIE I DRUKOWANIE SKÓR ZOLAMI INDYGOWEMI (INDIGOSOL).

Wrażliwość skór na alkalja wyklucza stosowanie do barwienia tychże silnych alkalicznie środowisk w jakich zwykle w większości wypadków daje się otrzymać roztwór barwnika kadziowego zredukowanego, czyli w szczególe bieli indygowej wzgl. leukozwiązków. Również i druk skóry jest w porównaniu do drukarstwa bawełnianego nader prymitywnym. Większość metod drukarskich stosowanych zagranicą stanowi sekret fabryczny. Z metod ogólnie znanych w Polsce wymieniamy trzy. Jeden ze sposobów czysto mechaniczny, stosowany na niewielką skalę, wymagający dużo pracy ręcznej, polega na robieniu węzłów, które następnie przypłaszczają. Węzły takie robią co parę centymetrów. Skurczoną skórę kładą na stole i oblewają stężonym roztworem barwnika, poczem nadmiar barwnika obmywają. Barwnik musi posiadać duże powinowactwo do skóry. Wzór otrzymany w ten sposób jest czysto przypadkowym, tak zwany fantazyjny sposób barwienia skór. Jeżeli skóra była uprzednio barwiona, to otrzymujemy dwukolorowy efekt. Drugi sposób mechanicznego ochraniania polega na umieszczeniu skóry na skrzynce z otworami w odległości *ca.* 3—4 *cm*. W otwory owe, średnicy około 1,5 *cm* kołkami wpychają skórę i miejsca skóry wbite w otwór są w ten sposób ochraniane kołkami. Wyciągniętą w ten sposób skórę oblewają roztworem barwnika o dużym powinowactwie, czyli dobrze ciągnącego. Trzeci sposób druku na skórach, cieszący się stosunkowo największym zastosowaniem, szczególniej w wypadkach otrzymywania skór galanteryjnych, meblowych i innych,

polega na wyciskaniu płytami rytowanemi, ogrzanemi parą, lub dwoma walcami ogrzewanemi, z których jeden posiada wycięty rysunek wzgl. ryt głęboki. Skórę smarują woskiem, który następnie zostaje wyciśnięty z wgłębień, a ochrania pozostałe miejsca. Następnie skorę wyciśniętą i ochranianą woskiem barwią, i po usunięciu wosku otrzymują zadrukowaną i wytłaczaną skórę. Sposób ten jest dość kosztowny. Metody te jednakże nie zadawalają potrzeb rynkowych.

W laboratorjum Zakładu Wielkiego Przemysłu Organicznego i Farbiarstwa, Politechniki Warszawskiej opracowywano metodę druku przy pomocy wycinanych szablonów, dla druku określonych deseni, przez natryskiwanie wzgl. nacieranie farbą drukarską. Stosowano do prób, skóry garbowane chromowe i typu tak zwanych juchtowych. Skórę chromową zobojętniano i po falcowaniu suszono do właściwie wysuszonego liczka. Farby drukarskie zestawiano z barwnika, substancji rozpuszczającej, zagęstników i dodatków utrwalających, wzgl. ułatwiających utrwalanie. Dla zabezpieczenia przed wysychaniem dodaje się nieco gliceryny. Po zadrukowaniu, skórę suszą i następnie parują w parowniku przy określonej temperaturze i zawartości wilgoci w parze, w warunkach pozostających bez wpływu na trwałość skóry. Po parowaniu usuwa się zagęstnik i następnie poddaje się takim samym operacjom, jak przy farbowaniu. Drukując na skórze barwionej różnemi szablonami i różnemi barwnikami, otrzymuje się wielobarwne efekty. Do druku nadają się barwniki kwasowe, zaprawowe, lub zasadowe (na sumaku). W zależności od rodzaju barwnika i farby drukarskiej parowanie wymaga od 5 do 60 minut, przyczem pewna część barwników zaprawowych utrwala się w obecności pewnych substancyj bez utrwalania parowaniem. Rzecz oczywista że powyżej opracowana metoda laboratoryjna wymaga pewnego opracowania na terenie fabrycznym przy produkcji masowej. Wydaje się, że koszta tego rodzaju druku powinny być stosunkowo niewielkie.

Również do farbowania skór stosuje się pomienione barwniki, które w garbarstwie nazywają kwaśnemi (kwasowe), słodkiemi (zasadowe), i zaprawowe zwane w fabrykach niekiedy dość dziwnie substantywnemi, podczas kiedy stosowane w niewielkiej ilości barwniki bezpośrednie zwą solnemi. Siarkowe barwniki propaguje Agfa do skór zamszowych, zalecając przytem stosowanie protektolu.

Kadziowe barwniki z przytoczonych względów konieczności kadzi alkalicznych zastosowania nie mają i nie było dotąd widoków na zastosowanie ich przez garbarzy.

Niedawno wynalezione zole indygowe, estry enolowe kwasu siarkowego z bielą indygową podały nam myśl zastosowania ich do farbowania i drukowania skór. Po całym szeregu prób udało się nam otrzymać nader trwałe wyfarbowania, osiągane metodą nitrytową. Trwałość tych wyfarbowań jest zrozumiałą wobec charakteru tych barwników.

Farbowanie zolami indygowemi jest dość proste, przy zachowaniu pewnych ostrożności, ze względu na nietrwałość roztworów, co powoduje stratę barwnika. Skóry przygotowuje się jak zwykle do farbowania. Farbują w roztworze zoli indygowych, stabilizowanych nieznaczną ilością podsiarczynu sodowego (hydrosulfitu). Skórę zanurzają w granicach temperatur od zwykłej pokojowej do 50° *C*. Przy 50° *C*, zole indygowe ciągną najlepiej, choć już przy zwykłej temperaturze przenikają w głąb skóry znacznie więcej niż inne barwniki. W tych roztworach skóra pozostaje 20—30 minut i następnie wywołuje się zabarwienie w kwaśnym roztworze nitrytu. Następne operacje nie różnią się od czynności po zwykłem farbowaniu, tylko tem, że przed natłuszczaniem trzeba skórę odkwasić wzgl. zobojętnić.

Próby stosowania zoli indygowych do druku skór dały bardzo dobre wyniki. Skórę do druku przygotowano jak wyżej. Do farby drukarskiej dodaje się nieco hydrosulfitu. Po nacieraniu lub natryskiwaniu i krótkiem suszeniu, odbywa się parowanie, które w tym wypadku jest koniecznem. Następnie odbywa się zmycie zagęstników, wywoływanie barwnika, zobojętnianie i t. d. Przy druku zolami indygowemi na skórze barwionej, tło musi być z barwnika niewrażliwego na nitryt, podsiarczyn i trwałego w utlenianiu umiarkowanem. Na tła nadają się doskonale również same zole indygowe. W tym ostatnim wypadku wywoływanie tła i druku odbywa się jednocześnie. Badanie trwałości skór w ten sposób barwionych lub drukowanych żadnego osłabienia lub zmiany w skórze nie wykazało, nie różniąc się niczem od skór barwionych i drukowanych innymi barwnikami, wykazując natomiast tylko znacznie większą głębię przebarwienia.

Trwałość wybarwień i druków indygozolowych jest wyższą od innych barwników, wytrzymując bez zmian światło, pot, wodę, deszcz, błoto. Dzięki tym trwałościom i różnorodności odcieni i barw zoli indygowych zastosowanie ich do farbowania i drukowania skór powinno oddać duże usługi. W każdym bądź razie trwałością i subtelnością odcieni przewyższają one wybarwienia otrzymane barwnikami kwaśnemi wzgl. kwasowemi, zasadowemi i zaprawowemi. Cena zoli indygowych przy stosunkowo niewielkiem ich zużyciu przy cenie skóry farbowanej lub drukowanej nie powinna powodować żadnej poważniejszej trudności i kalkulacje przewidywane nie powinny przewyższać kosztów stosowania barwników zaprawowych.

J. KONARZEWSKI i B. KRYŃSKI.

PRZEBIEG PROCESU WYPALANIA GLIN W OBECNOŚCI PARY WODNEJ I DWUTLENKU SIARKI.

Wstęp.

W pracy nad nienormalnem zabarwieniem wypalonych glin, wykonanej przez jednego z autorów, stwierdzono [1]), że obecność pary wodnej i dwutlenku siarki, powoduje występowanie czerwonawego zabarwienia u glin, wypalających się normalnie na biało, względnie na żółto.

W pracy tej zwrócono głównie uwagę na możliwie dokładne ustalenie warunków, wywołujących te zabarwienia, nie badano natomiast doświadczalnie różnicy pomiędzy normalnym procesem wypalania, a procesem, odbywającym się w atmosferze pary wodnej, względnie dwutlenku siarki.

Jednem z najważniejszych zjawisk podczas wypalania gliny jest jej dehydracja. W miarę wzrostu temperatury, główny składnik gliny — kaolinit — traci stopniowo wodę, przyczem cząsteczka tego związku rozpada się, dając według jednych teoryj [2]) wolny tlenek glinu, wolny tlenek krzemu i wodę, według innych związek glinokrzemowy i wodę.

Praca niniejsza miała na celu: 1. zbadać przebieg dehydracji gliny w obecności dużych ilości pary wodnej, względnie dwutlenku siarki w porównaniu z przebiegiem dehydracji w strumieniu suchego powietrza; 2. stwierdzić, czy różne od normalnych warunki wypalania, mają wpływ na formę, w jakiej występują w wypalonej glinie związki żelaza i glinu; 3. wykazać, jakie składniki pochłaniają dwutlenek siarki i w jakiej postaci.

Materjał doświadczeń.

Do doświadczeń z parą wodną, używano kaolinu z Sedlic [3]); do doświadczeń z dwutlenkiem siarki — kaolinu z Sedlic, oraz zwykłej gliny z okolic Tłuszcza. Tablica I podaje analizę chemiczną tych glin.

Dwutlenek siarki brano z butli.

TABLICA I.

	Kaolin z Sedlic	Glina z okolic Tłuszcza
SiO_2	46.10	72.71
TiO_2	0.39	0.35
Al_2O_3	38.35	10.65
Fe_2O_3	0.60	4.43
CaO	0.36	2.45
MgO	0.33	0.56
K_2O	0.65	2.19
Na_2O	0.50	2.04
Strata podczas prażenia	13.23	4.57

[1]) J. Konarzewski i A. E. J. Vickers. Przemysł Chem. **11.** 763—769. 1927.

[2]) Przegląd teoryj rozpadu kaolinitu patrz Przemysł Chem. **11.** 732—736. 1927.

[3]) Międzynarodowa Unja Chemji Czystej i Stosowanej, przyjęła kaolin z Sedlic za kaolin wzorcowy.

Aparatura i sposób prowadzenia doświadczeń.

Badania prowadzono w rurze kwarcowej, ogrzewanej w piecu elektrycznym. Odważone próbki gliny w postaci proszku lub cegiełek, umieszczano w łódeczce kwarcowej. Temperaturę mierzono zapomocą pyrometru termoelektrycznego.

Doświadczenia miały przebieg następujący. Ogrzewano piec do żądanej temperatury i po wsunięciu łódeczki z próbką gliny, przepuszczano strumień powietrza, przegrzanej pary wodnej lub mieszaninę dwutlenku siarki i powietrza [1]) z tą samą prędkością we wszystkich doświadczeniach. Ogrzewanie trwało zwykle godzinę; przez cały ten czas utrzymywano stałą temperaturę. Po skończonem ogrzewaniu wyciągano łódkę z pieca i po ostygnięciu w eksykatorze, oznaczano stratę na ciężarze. Do wszystkich doświadczeń brano glinę wysuszoną w temp. 110°. Wyprażone próbki przechowywano do analizy w zatopionych rurkach szklanych.

Po zakończeniu serji doświadczeń, przystępowano do analizy próbek. Odważoną ilość substancji ogrzewano z kwasem solnym 1:1 na łaźni wodnej w ciągu 30 minut. W przesączu oznaczano ilość związków glinu i żelaza, jaka przeszła do roztworu z prażonego kaolinu. W próbkach z doświadczeń z dwutlenkiem siarki, oznaczano ilość związków siarki, pochłoniętych przez glinę, przez rozpuszczenie w kwasie solnym, po uprzednim działaniu bromu.

Wyniki.

Przebieg procesu dehydracji kaolinu w strumieniu pary wodnej i dwutlenku siarki, podaje tablica II, oraz wykres 1. Dla porównania przeprowadzono proces dehydracji kaolinu w strumieniu suchego powietrza pod ciśnieniem normalnem i w próżni.

TABLICA II.

Temp. prażenia	Straty na ciężarze podczas prażenia kaolinu w strumieniu			
	suchego powietrza		przegrzanej pary wodnej	dwutlenku siarki i powietrza
	pod ciśnieniem normalnem	pod ciśnieniem zmniejszonem (351 *mm Hg*)		
300°	0.42	0.43	0.16	0.16
400°	1.05	1.16	0.77	0.24
425°	1.76	—	0.91	—
450°	2.72	3.39	1.14	-
500°	10.16	10.82	1.59	9.88
530°	—	—	2.00	—
550°	11.90	12.32	11.25	11.45
600°	12.56	12.74	12.31	12.08
650°	12.85	—	12.62	—
700°	12.96	13.10	12.80	12.63
800°	13.22	13.22	13.16	12.88
900°	13 10	—	13.06	13.20
1000°	13.22	—	13.28	13.22

[1]) Powietrze doprowadzano w takiej ilości, aby cała ilość SO_2 mogła przejść w SO_3.

Aby stwierdzić, czy różny od nomalnego przebieg dehydracji wpływa na produkt, otrzymywany podczas wypalania glin, określono ilości związków glinu i żelaza, przechodzących do roztworu podczas ogrzewania wyprażonej gliny z kwasem solnym 1 : 1. Wyniki tych badań podaje tablica III i IV, oraz wykres 2. Liczby zawarte w tablicy III i IV odpowiadają procentowej ilości związków glinu i żelaza, które przeszły do roztworu, w stosunku do ilości tych związków w surowej glinie.

TABLICA III.

Ilość rozpuszczalnego w kwasie solnym 1:1 tlenku glinu w prażonym kaolinie.

Temperatura prażenia	400°	450°	500°	530°	550°	600°	700°	800°	900°	1000°
Kaolin prażony w strumieniu powietrza	2.24	6.41	78.51	86.95	87.20	86.72	89.38	89.91	86.3	10.2
Kaolin prażony w strumieniu pary wodnej	1.76	2.39	3.88	8.37	79.46	75.05	75.64	85.24	56.5	2.0

TABLICA IV.

Ilość rozpuszczalnego w kwasie solnym 1:1 tlenku żelazowego w prażonym koalinie.

Temperatura prażenia	400°	450°	500°	530°	550°	600°	700°	800°	900°	1000°
Kaolin prażony w strumieniu powietrza pod ciśn. normalnem	34.35	38.57	64.33	69.97	70.64	72.97	73.70	73.73	79.85	17.20
Kaolin prażony w strumieniu powietrza pod ciśn. zmniejszonem			66.58		71.10	72.29				
Kaolin prażony w strumieniu pary wodnej	31.04	31.41	32.60	03.39	65.77	70.28	72.41	72.66	51.50	6.25
Kaolin prażony w strumieniu SO_2 i powietrza	31.86				70.62	72.99				

W doświadczeniach z dwutlenkiem siarki poza obserwacją przebiegu dehydracji, określano ilość dwutlenku siarki pochłoniętego przez glinę podczas wypalania.

Wstępne doświadczenia wykazały, że ilość dwutlenku siarki, pochłonięta przez glinę podczas wypalania w strumieniu tego gazu jest stosunkowo nieznaczna i że przedłużenie czasu działania dwutlenku siarki poza pewną granicę, nie zwiększa zawartości siarki w wypalonej glinie. Okazało się również, że glina w postaci ciegiełek pochłania nieco więcej dwutlenku siarki w tych samych warunkach, niż glina w proszku. Stwierdzają to cyfry, podane w tablicy V.

TABLICA V.

Pochłanianie SO_2 przez glinę, $t = 500^0$.

Ilość związków siarki w prażonej glinie przeliczona na SO_3	Postać gliny (Kalornu)	Czas działania SO_2			
		1 godz.	3 godz.	5 godz.	6 godz.
	proszek	0.68	0.95	0.89	—
	cegiełka	1.10	1.31	1.37	1.37

Ilość pochłoniętego dwutlenku siarki zależy od temperatury, w której gaz ten działa na glinę. Tablica VI i wykres 3 podają ilości dwutlenku siarki, pochłoniętego podczas ogrzewania kaolinu i zwykłej gliny w strumieniu dwutlenku siarki w różnych temperamentach.

TABLICA VI.

Pochłanianie SO_2 przez glinę; czas ogrzewania 1 godz. (ilość związków siarki w prażonej glinie przeliczono na SO_3).

Temperatura	300^0	400^0	500_0	600^0	700^0	800^0	900^0	1000^0
Kaolin z Sedlic w proszku	0.69	0.69	0.68	0.65	0.34	0.31	0.24	0.15
Glina z Tłuszcza w cegiełkach	0.03	1.34	2.90	3.62	3.65	3.75	2.60	1.20

Dane powyższe wykazują, że w miarę wzrostu temperatury, ilość związków siarki, która może utrzymać się w glinie, zmniejsza się. Dla potwierdzenia tego wniosku, ogrzewano próbkę kaolinu, wyprażonego uprzednio w atmosferze dwutlenku siarki i powietrza w temp. 500^0 w ciągu trzech godzin, w strumieniu powietrza w różnych temperaturach przez 30 minut i określano, ile związków siarki pozostaje po prażeniu. Wyniki tych doświadczeń podaje tablica VII.

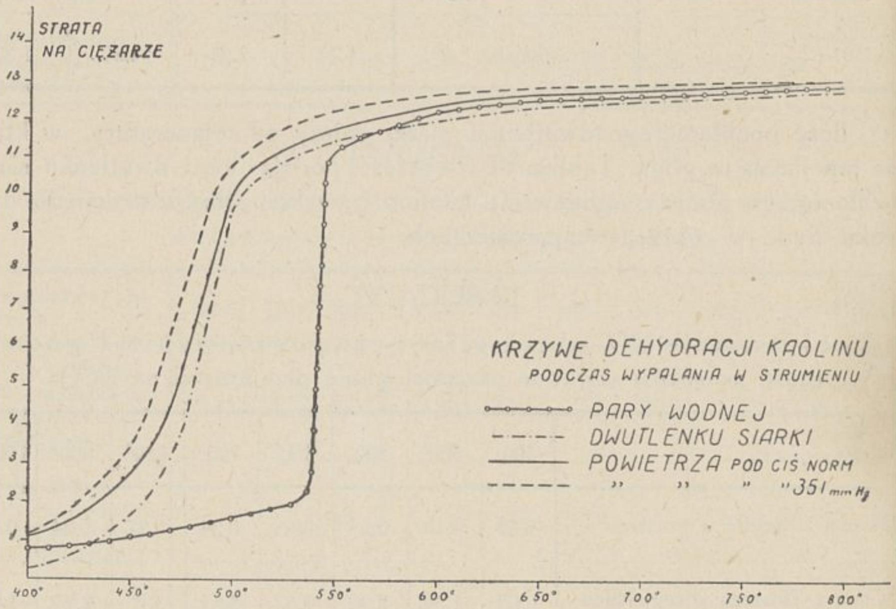
TABLICA VII.

Wyprażony kaolin w temp. 500° w strumieniu SO_2 zawierał 0.95% SO_3.

Temperatura powtórnego prażenia	500°	600°	700°	800°	900°	1000°
Ilość związków siarki przeliczona na SO_3, jaka pozostaje po powtórnem prażeniu	0.62	0.41	0.33	0.30	0.21	—

Dyskusja wyników.

Dehydracja kaolinu. Z porównania krzywych dehydracji kaolinu na wykresie 1 wynika, że obecność pary wodnej podczas procesu wypalania powstrzymuje w niższych temperaturach rozkład kaolinu dość znacznie.



Wykres 1.

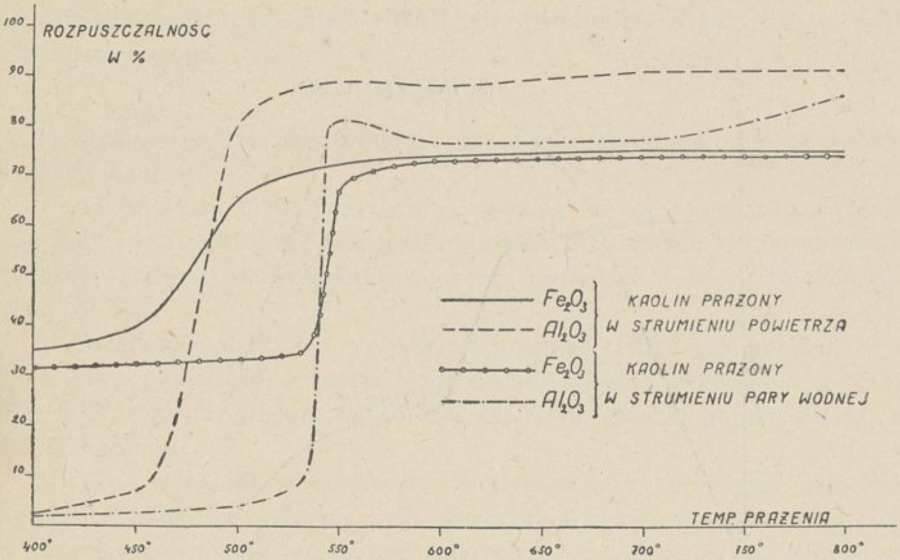
Powyżej temp. 550° rozkład kaolinu w strumieniu pary wodnej praktycznie nie różni się od przebiegu tego procesu w strumieniu powietrza. Podana dla porównania krzywa dehydracji kaolinu pod zmniejszonem ciśnieniem wskazuje, że wpływ obecności pary wodnej jest większy niż wpływ próżni.

Należy zwrócić uwagę na to, że powyżej temp. 550° rozkład kaolinu nie zależy od prężności cząstkowej pary wodnej nad nim. Fakt ten tłumaczy

się tem, że jak to stwierdzono na drodze bezpośrednich badań[1]), rozkład kaolinitu — będącego głównym składnikiem kaolinu — jest reakcją nieodwracalną.

Rozkład kaolinu w atmosferze dwutlenku siarki przebiega zupełnie tak samo, jak w atmosferze powietrza. Pozornie powolniejszy rozkład (mniejsze straty na ciężarze) jest spowodowany przyłączeniem dwutlenku siarki przez składniki gliny.

Badania ilości związków żelaza i glinu, przechodzących do roztworu podczas ogrzewania prażonego koalinu w kwasie solnym, wykazuje, że w przypadku kaolinu prażonego w granicach temperatur 300°—800°, ilości tych związków są proporcjonalne do stopnia dehydracji kaolinu, niezależnie od tego w jakich warunkach dehydracja ta odbywała się (patrz wykres 2. Pewne odchylenia stwierdzono w przypadku próbek, prażonych w temp. około 600°, przyczyny tego zjawiska na razie nie udało się ustalić.



Wykres 2.

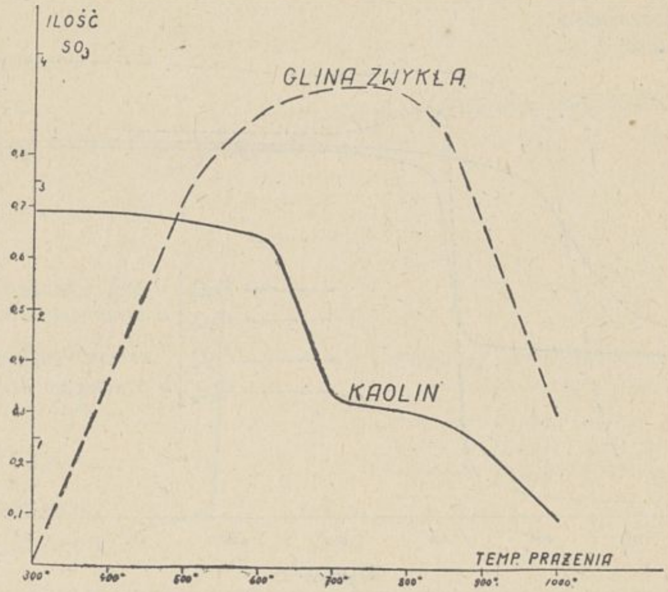
W przypadku kaolinu prażonego w temperaturze powyżej 800° ilość związków żelaza i glinu, rozpuszczalna w kwasie solnym, zmniejsza się w miarę podnoszenia się temperatury prażenia[2]).

[1]) J. W. Mellor, Trans. Ceram. Soc. England **10.** 94. (1911). Taman i Pape. Z. anorg. allgem. Chem. **127.** 43—67. (1923).

[2]) Przez dłuższe ogrzewanie w kwasie solnym próbek kaolinu, wyprażonego w temp. 700°—800° można przeprowadzić do roztworu całą ilość Al_2O_3 w kaolinie. Na tej zasadzie oparta jest metoda analizy racjonalnej glin O. Kallauner'a i I. Matejki. Compt. rend. 6. Conf. inter. chem. Bukareszt 1925. 396.

Wzrost rozpuszczalności tlenku glinku w miarę wzrostu temperatury prażenia jest wywołany zwiększającą się prędkością rozkładu kaolinitu, prowadzącego do utworzenia się wolnego tlenku glinu i tlenku krzemu. Analogiczne zachowanie się związków żelaza tłumaczy się tem, że żelazo w glinie może występować nietylko w postaci wodorotlenków czy węglanów, lecz także w postaci związku $Fe_2O_3 . 2\, SiO_2 . 2\, H_2O$ [1]) — nontronitu, odpowiadającego kaolinitowi — $Al_2O_3 . 2\, SiO_2 . 2\, H_2O$ — i prawdopodobnie tworzącego z nim roztwory stałe.

D z i a ł a n i e SO_2 n a g l i n ę. Badania jakościowe próbek kaolinu i gliny, prażonych w strumieniu dwutlenku siarki i powietrza w różnych temperaturach wykazały, że w tych warunkach powstają tylko siarczany. Ilość pochłoniętego przez glinę dwutlenku siarki, zależy od temperatury wypalania (patrz wykres 3). W przypadku kaolinu ilość przyłączonego dwutlenku siarki w granicach temperatur 300° — 600° utrzymuje się prawie na jednym poziomie w wyższych temperaturach ilość ta zmniejsza się. W przypadku gliny, zawie-



Wykres 3.

rającej znaczną ilość wapnia, początkowo ilość przyłączanego dwutlenku siarki wzrasta ze wzrostem temperatury, później maleje. Przez powtórne wypalanie w atmosferze powietrza całą ilość siarki, przyłączonej uprzednio przez glinę, można zupełnie usunąć.

Rachunek wykazał, że w przypadku kaolinu, ten ostatni pochłania w temp. 500° — 600° więcej dwutlenku siarki niż to odpowiada ilości tlenku

---

[1]) J. W. Mellor i B. Moore. Trans. Ceram. Soc. England. **11.** 184. (1912).

wapnia i tlenku magnezu w kaolinie. Dla przekonania się, jakie jeszcze składniki gliny przyłączają dwutlenek siarki, ogrzewano w wodzie próbkę kaolinu, wyprażonego uprzednio w formie cegiełki w strumieniu dwutlenku siarki i powietrza w temp. 500°. W roztworze po przesączeniu znaleziono:

Al_2O_3	—	0.35%	co odpowiada	0.27% SO_3
CaO	—	0.31%	„ „	0.50% „
MgO	—	0.14%	„ „	0.28% „
Fe_2O_3	—	ślady		
SO_3	—	1.19%		1.05% SO_3

Analiza wyprażonego kaolinu na SO_3 przez rozpuszczenie w kwasie solnym po uprzednim utlenieniu dała wynik — 1.21% SO_3.

Z powyższego można wnioskować, że nietylko tlenek wapnia i tlenek magnezu przyłączają dwutlenek siarki lecz także i tlenki glinu i żelaza. Poza tem część związków siarki jest jedynie zaadsorbowana.

W przypadku gliny o znacznej zawartości wapnia w postaci węglanu, glina przyłączyła w temp. 500° — 600° tyle dwutlenku siarki, ile to odpowiada ilości wapnia.

Streszczenie.

1. Zbadano wpływ pary wodnej i dwutlenku siarki na przebieg procesu dehydracji kaolinu.

2. Aż do temp. 550° para wodna opóźnia do pewnego stopnia dehydrację kaolinu; powyżej tej temperatury niema praktycznie różnicy pomiędzy dehydracją kaolinu w strumieniu suchego powietrza i w strumieniu pary wodnej.

3. Dwutlenek siarki nie wpływa na przebieg dehydracji kaolinu.

4. Przez działanie kwasem solnym na kaolin, wyprażony w temp. 550° — 800°, można przeprowadzić do roztworu związki glinu i żelaza, zawarte w kaolinie.

5. Glina wypalana w obecności dwutlenku siarki, przyłącza małe ilości tego gazu. Stwierdzone, że powstają siarczany wapnia, magnezu, glinu i żelaza. Przyłączona siarka, może być całkowicie usunięta przez powtórne wypalanie w atmosferze utleniającej.

Zakład Technologji Chemicznej Nieorganicznej, Ceramiki i Metalurgji Politechniki Warszawskiej.

Summary.

The effect of water vapour and sulphur dioxide on the firing of clays.

1. The effect of water vapour and sulphur dioxide on the progress of dehydration of china clay was investigated.

2. Up to temperature 550° C water vapour retards to a certain degree the dehydration of china clay, above this temperature there is practically no difference between dehydration of china clay in the stream of dry air and in the stream of water vapour.

3. Sulphur dioxide does not influence the dehydration of china clay.

4. Alumina and iron oxide in the china clay fired at temp. 550° — 800° C can be dissolved by heating with hydrochloric acid.

5. The clays fired in the presence of sulphur dioxide combine small amounts of this gas. It was found that sulphates of calcium, magnesium, aluminium and iron are formed. The combined sulphur can be completely removed by firing in an oxidising atmosphere.

M. SĄGAJŁŁO.

ZMIANY SKŁADU GUMY POD WPŁYWEM STARZENIA SIĘ.

Kwestja starzenia się wyrobów gumowych jest kwestją ogromnej wagi, zarówno dla producenta jak i dla nabywcy. Wiadomo, że dany wyrób może odpowiadać wszystkim wymaganiom technicznym w chwili wykonania, lecz po upływie kilkunastu miesięcy może wszystkie swe własności stracić i nie nadawać się do użytku. Zjawisko to, zwane starzeniem się gumy, trzeba odróżnić od normalnego zużywania się wyrobu gumowego: np. ścieranie się podeszew i obcasów gumowych, psucie się rurek gumowych w pracowniach chemicznych pod wpływem chemikalji, zużywanie się opon i dętek samochodowych podczas jazdy etc. Starzeniem się wyrobu gumowego nazywamy ten kompleks zjawisk fizycznych i chemicznych, który zachodzi w gumie z biegiem czasu samorzutnie. Najjaskrawiej te zjawiska występują, gdy wyroby gumowe są zmagazynowane i leżą bez użytku, gdyż w tych warunkach wszystkie ujawnione braki zależą tylko od starzenia się. Do niedawna istota tego zjawiska nie była znana, tembardziej, że objawy starzenia się są dość rozmaite: guma staje się twarda i nieelastyczna, lub przeciwnie staje się nadzwyczaj rozciągliwa, lecz łatwo ulegająca rozerwaniu, lub nawet lepka. Dzięki pracom Stevens'a, de Vries'a i Hollendoorn'a [1]), Geer'a i Evans'a [2]) i Greider'a [3]) wyjaśniło się, że podczas starzenia się gumy, niezależnie od objawów zewnętrznych, zawsze zachodzi strata „wartości" gumy, t. j. ilości energji elastycznej, zawartej w jednostce objętości. Następnie prace Eaton'a i Day'a [4]), Peachey i Leon'a [5]), Bruni i Pellizol'a [6]), a nadewszystko Marzetti'ego [7]), dowiodły, że przyczyną tego zjawiska jest utlenianie się gumy i że utlenianie to zależy bez porównania więcej od składu, sposobu przygotowania i wulkanizacji mieszanki gumowej, niż od sposobu jej przechowywania. W chwili obecnej prowadzone są prace nad wyjaśnienieniem wpływu

---

[1]) J. Soc. Chem. Ind. **37**, 3402 T. (1918) i Bull. Rubber Growers' Assoc. **2**, 270 (1920).

[2]) India Rubber World **64**, 887 (1921).

[3]) J. Ind. Eng. Chem. **14**, 385 (1922).

[4]) J. Soc. Chem. Ind. **38**, 339, (1919).

[5]) India Rubber J. **54**, 850, (1918).

[6]) Giorn. chim. ind. applicata **4**, 200 i 458 (1922).

[7]) Giorn. chim. ind. applicata **5**, 122 (1923).

całego szeregu czynników zewnętrznych na normalne i przyśpieszone starzenie się gumy, zarówno jak nad ujawnieniem zależności szybkości starzenia się od składu i sposobu wulkanizacji mieszanek gumowych.

W niniejszej pracy interesowała mnie inna strona zagadnienia, mianowicie jak proces starzenia się danego wyrobu gumowego odbija się na jego składzie chemicznym. Oczywiście utlenianie się gumy może wywołać zmiany tylko w tych danych analizy, które określają organiczne składniki mieszanki, mianowicie w ekstrakcie acetonowym, ekstrakcie chloroformowym i w produkcie zmydlania gumy ługiem alkoholowym. Pierwszy na zwiększenie się ekstraktu acetonowego w gumie zestarzałej zwrócił uwagę Spence[1]) w r. 1917, następnie potwierdziły to prace J. Tuttle[2]), Bierer'a i Davis'a[3]) a Bruni i Pellizola[4]) i Whitby[5]) znaleźli w ekstrakcie acetonowym z zestarzałej gumy aldehyd lewulinowy, którego niema w gumie normalnej. Natomiast nie spotkałam dotychczas w literaturze żadnych wskazówek o tem, czy się zmieniają ilości substancyj rozpuszczalnych w chloroformie i substancyj zmydlanych ługiem alkoholowym. Zainteresowały mnie specjalnie te ostatnie, gdyż, jak wiadomo[6]), zmydlanie ługiem alkoholowym służy do wykrycia i określenia t. zw. faktys. Otóż analizując niektóre wyroby gumowe, mające po 6—7 lat istnienia, stale znajdowałam w nich 3—5% faktys, pomimo, że, sądząc z charakteru mieszanki, z której te wyroby zostały wykonane, mojem zdaniem, nie powinnny one były zawierać faktysy wcale. Faktysa, jako namiastka kauczuku, dodaje się zwykle w dość znacznych ilościach (minimum 10%) do wyrobów tańszych i mniej trwałych, tymczasem, znajdowałem ją w nieznacznych ilościach w gumie rosyjskiej firmy Treugolnik, w angielskich zaworach do masek przeciwgazowych i w gumach pochodzenia amerykańskiego; wszystkie te wyroby odznaczały się znaczną trwałością. Nasunęło mi to przypuszczenie, że te niewielkie ilości faktys, wcale nie były dodane do mieszanki gumowej przy jej wyrobie, a powstały podczas procesu starzenia się z siarki, dodanej przy wulkanizacji i z kwasów tłuszczowych surowego kauczuku, lub też z siarki i z produktów depolimeryzacji kauczuku, przyczem mogłaby wchodzić do reakcji siarka wolna, lub siarka związana (wulkanizacyjna). Żeby te przypuszczenia móc sprawdzić, trzeba było mieć wyroby gumowe zestarzałe, o znanym składzie świeżej mieszanki. Oczywiście, nieznany mi był pierwotny skład wszystkich wyżej wymienionych materjałów, z drugiej zaś strony te wyroby świeże, skład których był mi wiadomy, zaczną się starzeć dopiero po dłuższym przeciągu

---

1) Kolloid-Z. **10**, 299 i **13**, 205.
2) Rep. Nat. Advis. Comm for Aeron., **3**, 463, (1918).
3) J. Ind. Eng. Chem. **16**, 711, (1924).
4) India Rubber J. **63**, 415, (1922).
5) India Rubber J. **63**, 792, (1922).
6) M. Sągajłło. Metoda chem. analizy gumy. Przemysł chem. **11**, 331 (1927)

czasu. Myślałam więc, że będę mogła przekonać się o słuszności mego przypuszczenia dopiero po 5, 6, 10 latach. Tymczasem w 1925 r. nadesłano mi do zbadania pewne części gumowe do sprzętu przeciwgazowego, pochodzenia francuskiego. Wyroby te okazały się bardzo nietrwałe i już w roku 1926 część ich zupełnie straciła swe własności; poza tem jest to materjał tak niejednorodny, że w chwili obecnej przedstawia całą skalę objawów starzenia się: od wyrobów, które zachowały jeszcze prawie całkowicie swe własności mechaniczne i chemiczne, do zupełnie zrogowaciałych i kruchych. Dzięki temu miałam możność przeprowadzenia z tym materjałem całego szeregu badań, gdyż pierwotny jego skład był mi znany nietylko teoretycznie, ale i praktycznie, bowiem robione były analizy chemiczne tych wyrobów w r. 1925 przeze mnie, a w r. 1926 przez p. Z. Otwinowskiego. W ten sposób miałam możność sprawdzić, czy oprócz ekstraktu acetonowego w zestarzałej gumie zwiększają się również ekstrakty chloroformowy i ługu alkoholowego. Interesowała mnie również rola siarki podczas procesu starzenia się. Ogólny stan wiedzy współczesnej o chemji kauczuku nie pozwalał mi zagłębiać się w studjowanie reakcyj chemicznych, zachodzących podczas procesu starzenia się wogóle, a reakcyj przy udziale siarki w szczególe. Postawiłam sobie pytania tylko w jednym kierunku: czy podczas utleniania i depolimeryzacji węglowodoru kauczuku podczas starzenia się siarka odgrywa rolę bierną, czy czynną, a jeżeli czynną, to jaka siarka, czy ta, co jest z węglowodorem kauczuku związana, czy też tak zw. siarka wolna, to jest ten nadmiar siarki elementarnej, który podczas wulkanizacji do reakcji nie wszedł. A więc wogóle chodziło o znalezienie odpowiedzi na następujące pytania:

1) Czy zwiększa się ekstrakt chloroformowy?

2) Czy powstają „faktysy“, a jeżeli tak, to czy z siarki wolnej czy związanej?

3) Jeżeli wszystkie trzy ekstrakty się zwiększają, to jaka w nich będzie procentowa zawartość siarki, czy taka sama, jaki był współczynnik wulkanizacji w świeżej gumie, czy też w różnych ekstraktach zawartość siarki będzie różna?

Że przy starzeniu się gumy ekstrakt acetonowy zwiększa się bardzo znacznie, miałam możność przekonać się poprzednio, jak również o tem, że taki ekstrakt z zestarzałej gumy daje reakcję pyrrolową na aldehyd lewulinowy. Podczas tej pracy udało mi się znaleźć bardzo prosty sposób (podobny do tego, jaki stosował Pellizola do surowego kauczuku), jakościowego określenia, czy dana guma jest zestarzała, czy też nie. Około 0,5 *g* drobno pokrajanej badanej gumy ogrzewa się w probówce z nadmiarem octanu potasowego. Jeżeli drewienko sosnowe, zwilżone stężonym kwasem solnym, zabarwia się na ciemno-wiśniowy kolor, to aldehyd lewulinowy jest obecny

i guma jest bezwzględnie zestarzała. Sposób ten o tyle jest dobry, że nie wymaga żadnych skomplikowanych czynności.

Część doświadczalna.

Badana guma była pocięta na walcach i przesiana przez sito Nr. 20. 4 próbki ± po 2 *g*, poddano ekstrakcji acetonem w ciągu 8 godzin. W ekstrakcie acetonowym określono w 2-ch próbkach wolną siarkę przez utlenienie wodą bromową, a w 2-ch próbkach całą siarkę przez utlenienie kwasem azotowym, o c. wł. 1,54 z bromem. Nie stosowałam metody Kelly'ego [1]), który proponuje oddzielać siarkę wolną, od siarki ewentualnie związanej z żywicami kauczukowemi, przez traktowanie suchego ekstraktu acetonowego 72⁰ alkoholem, nasyconym siarką. Taki alkohol rozpuszcza żywice, pozostawiając nietkniętą siarkę. Otóż przekonałam się, że woda bromowa utlenia tylko siarkę elementarną i chociaż niewątpliwie działa na resztę ekstraktu acetonowego, to jednak nie utlenia związanej z nim siarki do kwasu siarkowego. Dla kontroli określono jeszcze siarkę w żywicach po utlenieniu wodą bromową.

Następnie gumę ekstrahowano w ciągu 6 godz. chloroformem i w suchym ekstrakcie określono siarkę przez utlenienie $HKNO_3Br$.

Gumę, po ekstrakcji acetonem i chloroformem, gotowano w ciągu 8 godz. w normalnym roztworze ługu potasowego alkoholowego. Po odsączeniu i dokładnem przemyciu gumy, przesącz odparowano do niewielkiej objętości, zlano do lejka rozdzielczego, zakwaszono rozcieńczonym kwasem solnym i kilkakrotnie wyekstrahowano eterem. Eter, po przemyciu wodą, odparowano i określono ilość substancyj zmydlonych, czyli „faktys". Następnie określono siarkę zarówno w „faktysie", jak i w pozostałej gumie. Zaznaczam, że kwestja, czy otrzymane przeze mnie zmydlające się substancje są identyczne z „faktysami", używanemi w przemyśle, pozostała otwarta, gdyż tego rodzaju dociekania nie leżały w zakresie mojej pracy. Faktysy dla celów przymysłowych, jak wiadomo, powstają przez działanie siarki lub S_2Cl_2 na oleje roślinne. W literaturze znalazłam tylko jedną pracę traktującą o składzie i budowie chemicznej faktys (Herrques Z. angew. Chem. 1895 r. Nr. 69). Poza tem wiadomo, że faktysy brunatne, w zależności od gatunków oleju i od tego, czy użyto olej świeży czy też utleniony, mogą zawierać od 4 do 18⁰/₀ siarki. Ogólną cechą charakterystyczną faktys handlowych, oprócz zawartości siarki, jest to, że nierozpuszczają się one w większości rozpuszczalników organicznych [2]), kompletnie natomiast zmydlają się ługiem alkoholowym. Nazwałam więc substancje zmydlające się

[1]) J. Ind. Eng. Chem. **12**, 875 (1920).

[2]) Przekonałam się, że faktysa zarówno biała jak i brunatna doskonale rozpuszcza się w anizolu.

w zestarzałej gumie faktysami tylko na podstawie analogji ich cech z cechami charakterystycznemi faktys handlowych.

W każdym razie z załączonych tablic wyników analiz wyrobów świeżych i zestarzałych wynika jasno, że podczas procesu starzenia się powstają w gumie substancje zawierające siarkę, nierozpuszczalne ani w acetonie, ani w chloroformie, rozpuszczające się w ługu alkoholowym, z którego można je wydzielić przez zakwaszenie kwasem i ekstrakcję eterem etylowym.

Tablica I. Ekstrakt acetonowy.

	Guma świeża w 1925 r.	Guma w 1926 r. (Okazy niezestarz.)	Guma w 1927 r. (Okazy zrogowac.)
Ogólna ilość ekstraktu acetonowego	2,26%	2,66%	22,76%
Wolna siarka (utleniona wodą bromową)	0,17%	0,16%	0,16%
Siarka związana z żywicami[1]) (utleniana HNO_3 i *Br.*)	nie określano	nie określano	1,03%
Ogólna ilość siarki w ekstr. aceton. obliczona			1,19%
otrzymana			1,17%

W zestawieniu tem uderza przedewszystkiem, poza ogromnym wzrostem ilości ekstraktu acetonowego, niezmieniona ilość siarki. W granicach błędów analizy ilość ta nie zmienia się wcale z biegiem czasu, wbrew twierdzeniom Spence'a[2]). Ażeby jeszcze raz sprawdzić otrzymane dane, zrobiono ekstrakt acetonowy z tych samych wyrobów, które jednak w stanie rozdrobnionym leżały około 2-ch miesięcy, przez co proces utleniania gwałtownie posunął się naprzód. Ekstraktu acetonowego ogólnego otrzymano 28,9% zawartej w nim siarki 1,47%, w tem siarki wolnej 0,17%. Jeżeli porównamy stosunek ilości ekstraktów acetonowych i stosunek ilości zawartej w nich siarki, to przekonamy się, że ilość siarki w żywicach wzrasta wprost proporcjonalnie do ilości tychże, w granicach błędu doświadczalnego. Ażeby upewnić się, że woda bromowa nie utlenia siarki zawartej w żywicach, działano na ekstrakt acetonowy różnemi ilościami wody bromowej. Na jedną porcję działano 60 cm^3 wody, na inną 120 cm^3. Kolor żywic znacznie się zmienił, lecz nie wpłynęło to na ilość otrzymanej wolnej siarki.

Po ekstrakcji acetonem gumę poddano ekstrakcji chloroformem, następnie zmydlono ługiem alkoholowym. W tablicach II i III podane są wyniki.

---

[1]) Oczywiście otrzymane w danym wypadku żywice, czyli substancje rozpuszczające się w acetonie, nie są tem samem co żywice w świeżym kauczuku.

[2]) India Rubber J. **61,** 87 (1921).

Tablica II. Ekstrakt chloroformowy.

	Guma w r. 1925	Guma w r. 1926 (Okazy niezestarz.)	Guma w r. 1927 (Okazy zrogowac.)
Suchy ekstrakt chloroform.	2%	4,9%	6,09%
Siarka w ekstrakcie chloroformowym	nie określano	nie określano	0,46%

Tablica III. Substancje zmydlające się ługiem alkoholowym.

	Guma w r. 1925	Guma w r. 1926 (Okazy niezestarz.)	Guma w r. 1927 (Okazy zrogowac.)
„Faktysa"	2% [1])	3,05%	10%
Siarka w faktysie	nie określano	ślady	0,45%

Przy wydzielaniu tych „faktys" z roztworu alkalicznego wypada pewna ilość substancyj nie rozpuszczających się w eterze, które osiadają na ściankach lejka rozdzielczego. Jak wiadomo tak zachowują się oksykwasy tłuszczowe przy zmydlaniu się tłuszczów (Holde. Die Untersuchung der Mineralöle und Fette). Ale ciała te powinny rozpuścić się w absolutnym alkoholu. Substancje zaś otrzymane przeze mnie nie rozpuszczają się ani w alkoholu, ani w żadnym innym rozpuszczalniku organicznym (benzol, toluol, chloroform, czterochlorek węgla, dwusiarczek węgla, anizol). Zebrać więc ich ilościowo nie mogłam; sprawdziłam jedynie, że zawierają siarkę.

Podane w tablicach procentowe zawartości siarki były obliczane na wagę gumy. Jeżeli przeliczyć je w stosunku do ilości ekstraktów, to otrzymamy następujące dane:

Tablica IV.

	aceton	chlorofolm	ług
Siarka w ekstraktach	4,55%	7,55%	4,5%

Ponieważ mieszanka, z której te wyroby były robione, składała się mniej więcej z 95,5 cz. kauczuku i 4,5 cz. siarki i zawierała 2% popiołu, więc spółczynnik wulkanizacji wynosił w świeżych wyrobach ±4,6%. Widzimy więc, że podczas starzenia się procentowa zawartość siarki w części rozpuszczającej się w acetonie, jak i w rozpuszczającej się w ługu alkoholowym, jest w przybliżeniu ta sama, co w świeżej gumie. W ekstrakcie chloroformowym natomiast jest wybitnie większa.

Wiem, że na podstawie niniejszej mojej pracy nie można wyprowadzić żadnych wniosków co do istoty zachodzących podczas starzenia się gumy zjawisk. Praca została wykonana z jednym tylko gatunkiem wyrobów

[1]) Niestety w wynikach analizy z r. 1925, nie zanotowano dokładnych ilości ani ekstraktu chloroformowego, ani faktys, gdyż ilości wynoszące mniej niż 2% uważane są za praktycznie równe 0, a w chwili wykonania analizy dokładne ilości nikogo nie interesowały.

gumowych, a czy te zjawiska będą zachodziły tak samo w innych wyrobach, można będzie stwierdzić dopiero wtedy, gdy będzie się miało inny odpowiedni materjał. Osobiście muszę czekać na to parę lat, gdy te wyroby, które są badane obecnie ulegną zestarzeniu. Przypuszczam jednak, że jako przyczynek do dalszych badań praca niniejsza może mieć pewne znaczenie.

Streszczenie: Analizując wyroby gumowe, uległe zestarzeniu, przekonałam się, że podczas procesu starzenia się zwiększa się nietylko ilość substancyj rozpuszczalnych w acetonie, lecz i ilość substancyj rozpuszczających się w chloroformie, zmydlanych ługiem alkoholowym, które przy normalnej analizie są określane jako faktysy.

Identyczne badania nad gumą zestarzałą sposobem przyśpieszonym są w toku.

Warszawa, 1927 r. W. I. Gaz.

S. HOŁYŃSKI.

O MOŻLIWEM ZASTOSOWANIU WĘGLA AKTYWOWANEGO PRZY NAWOŻENIU ROŚLIN UPRAWNYCH.

Z Wojskowego Instytutu Gazowego za łaskawem pośrednictwem p. pułk. prof. Z. Wojnicz-Sianożęckiego, któremu na tem miejscu serdeczne składam podziękowanie, został mi przysłany węgiel aktywowany do zbadania go pod względem użyteczności nawozowej. Wedle udzielonej przez Instytut Gazowy wskazówki węgiel ten zawierał dość znaczną, dochodzącą do 5%, domieszkę chlorku cynku, oraz ślady żelaza, wapnia i krzemu. Węgiel był dwóch gatunków: sproszkowany i śrót.

Niestety materjał ten otrzymałem dość późno, bo już w lipcu. To też wybór rośliny do doświadczenia nawozowego był nieco utrudniony. Po naradzie p. L. Zaleskim, Kierownikiem Wydziału Chemji Rolnej w Instytucie Bydgoskim, zdecydowałem się na hreczkę. Za podłoże wziąłem piasek rzeczny, dokładnie przemyty wodą wodociągową. Na piaskach bowiem i na glebach mocno piaszczystych stosowanie węgla, jako środka pomocniczego przy uprawie roślin, wydaje mi się najbardziej pożądanem już z tej racji, iż mógłby on działać jako regulator przy pobieraniu przez roślinę stosowanych zwykle nawozów, absorbując je częściowo i przez to zmniejszając wypłukiwanie przez deszcze, następnie zaś stopniowo oddając substancje pochłonięte roślinom uprawnym. Są dane przemawiające za tem, że żywienie roślin niewielkiemi, lecz częstemi dawkami nawozów wywiera największy efekt, a zatem jest dla rolnika najbardziej ekonomicznem. Wreszcie węgiel może również dobrze regulować stan wilgotności ziemi piasczystej tak przez zwiększenie pojemności wodnej warstwy ornej, jak również przez stopniowe udzielanie roślinom pochłoniętej wody.

Doświadczenia prowadziłem w trzech kierunkach:

1) czysto laboratoryjne, chemiczne,
2) biochemiczne określenie pobieralnych ilości potasu i fosforu przez kiełki zbożowe,
3) wazonowe wegetacyjne doświadczenie z hreczką.

I.

W celu wyjaśnienia wpływu węgla aktywowanego na przemiany, zachodzące przy zetknięciu go z azotniakiem i superfosfatem, zmieszałem dokładnie 20 *g* węgla z 20 *g* każdego z tych nawozów. Otrzymane mieszanki umieściłem w eksikatorze nad 10% kwasem siarkowym obok kontrolnych próbek tylko z samemi nawozami. Doświadczenie trwało trzy miesiące w temperaturze pokojowej (20° — 17° *C*). Azotniak użyty do doświadczeń, jak wykazała analiza nie zawierał dwucjanodwuamidu i wykazywał tylko 0.0023% mocznika. Po przeprowadzeniu doświadczenia znalazłem dość znaczną zawartość dwucjanodwuamidu i 0.0123% mocznika. Przyrost zawartości tego ostatniego wynosił więc w warunkach stacjonarnych, t. j. bez stałego natychmiastowego usuwania powstałej substancji ze sfery ciał reagujących, 0,01%. Można spodziewać się, że przy ciągłej konsumpcji mocznika przez rośliny pielęgnowane przemiana azotniaku na mocznik byłaby znacznie większą, tego bowiem wymagałoby chemiczne prawo działania mas. Przy analizie azotniaku i odbywających się w nim przemian posługiwałem się metodą E. Henego i A. von Haarena. Wpływ węgla na superfosfat nie jest dodatni. Superfosfat, użyty do ślepej próby po przechowaniu go w wyżej wymienionych warunkach zawierał 17.03% bezwodnika kwasu fosforowego, zmieszany zaś z równą ilością wagową węgla sproszkowanego tylko 14.19%, t. j. zostało zretrogradowane 3.59% bezwodnika kwasu forforowego na skutek samego zetknięcia superfosfatu ze sproszkowanym węglem aktywowanym. Rozmiar reakcji tej nie jest jednak zastraszający, gdyż zachodzi ona w glebie z samym tylko superfosfatem na znacznie większą skalę. Przy stosowaniu więc węgla aktywowanego jednocześnie z nawożeniem superfosfatu możemy spodziewać się, że procent zretrogradowanego kwasu fosforowego nie będzie mniejszy, niż bez tego dodatku.

II.

Doświadczenia nad kiełkami żyta, przeprowadzone metodą Neubauera[1]), miały wyświetlić wpływ dodania węgla badanego na rozwój rośliny zbożowej, chociażby w początkowym stadjum jej życia, a również wyświetlić

[1]) Por. St. Hołyński. — Biochemiczne metody określania potasu, fosforu i azotu, pobieralnych z gleb. Cz. I. (Metoda Neubauera i Schneidera. Studjum krytyczne). — Pamiętnik Państw. Instytutu Naukowego Gospodarstwa Wiejskiego w Puławach. 7. A. 245 (1926).

wpływ tego dodatku na pobieralność fosforu i potasu, jeśli nie z gleby, to przynajmniej z zapasów nagromadzonych w nasieniu.

Próby te robiłem dwa razy; 4—22 lipca i między 13 września a 4 października. Za pierwszym razem miałem wyjaśnić działanie obu gatunków dostarczonego węgla na wzrost żytnich kiełków i na pobieranie przez nie potasu i fosforu. Nastawiłem trzy serje wazoników, składające się każda z trzech naczyniek. Na piasku, zaprawionym węglem, rośliny wyglądały znacznie lepiej, niż na samym tylko piasku. Szczególnie dobrze działał proszek węglowy. Rozwój korzeni lepszy był też na piasku zaprawionym węglem, szczególnie sproszkowanym. Z określenia fosforu i potasu w roślinach spopielonych otrzymałem następujące dane:

Pobrano pr ez 100 roślin młodych:	W grupie bez dodanego węgla		W grupie z dodaniem 1 g węgla-proszku		W grupie z dodaniem 1 g węgla-śrutu	
	Ogólnie	% zawart. w nasionach	Ogólnie	% zawart. w nasionach	Ogólnie	% zawart. w nasionach
P_2O_5	0,02700 g	75	0,02966 g	82.7	0,02834 g	78.7
K_2O	0,0312 „	120,8	0,0337 „	129.6	0,0316 „	121.5

Nasiona wysiane zawierały 0,036 g P_2O_5 i 0,026 g K_2O. Znajdujemy więc, że na piasku nienawożonym kiełki pobrały 75% z tego zapasu fosforu i 120,8% potasu, z piasku zaś zaprawionego węglem proszkowym odpowiednio pobrały 82,7% i 129,6% na piasku zaś zaprawionym śrutowym pobrały odpowiednio 78,7% i 121,5%. Jeśli oznaczymy przez jedynkę ilość fosforu i potasu, pobranych przez rośliny na piasku samym, to dla kiełków wyhodowanych na piasku, zaprawionym węglem proszkowanym, odnośne liczby będą:

1,103 i 1,075

dla kiełków zaś, wyhodowanych na piasku, zaprawionym węglem-śrutem:

1,047 i 1,010.

Znajdujemy więc że dodanie węgla wywarło znaczny wpływ na przyswojenie przez roślinę fosforu i potasu z materjału, nagromadzonego w ziarnie kiełkującem. Proszkowany węgiel i tu działa bardziej energicznie, niż śrut.

Nastawiając próbki w październiku miałem na względzie nietyle sprawdzenie dopiero co przytoczonych wyników, ile uzupełnienie doświadczenia przez zbadanie dwuch nowych grup: jednej zaprawionej siarczanem cynku o tem samem stężeniu jonów tego metalu, jakie odpowiada zawartości tego pierwiastka w węglu dodanym, i drugiej, zaprawionej wyciągiem z tej samej ilości proszku węglowego, jaką dodawałem do każdego wazonika. Badanie roślin wyhodowanych w grupach tych miało mi wyjaśnić, czy dodatnim

czynnikiem w uprzednim doświadczeniu był cały konglomerat, t. j. węgiel wraz ze wszystkiemi domieszkami, czy tylko jony cynkowe. Roztwór soli cynkowych spowodował pobranie przez każdą setkę młodych roślin 0,0300 *g* P_2O_5, wodny zaś wyciąg z węgla proszkowanego, 0,0290 *g* P_2O_5. Rezultat ten, nie podnosząc dodatniego działania węgla samego, przynajmniej w okresie kiełkowania rośliny zbożowej, jak gdyby przemawia za prostem zaprawianiem nasion roztworem soli cynkowej. Pozatem wyniki lipcowego doświadczenia zostały całkowicie potwierdzone.

Podczas lipcowego doświadczenia przeprowadziłem również spostrzeżenia nad szybkością parowania wody z zaprawionych węglem wazoników i niezaprawionych. Znalazłem, że w ciągu pierwszych dziesięciu dni po obsianiu z niezaprawionych naczyniek wyparowało wody o 1,5 cm^3 więcej, niż z tych do których dodałem węgla. Powierzchnia parowania wynosiła *ca* 100 cm^2. Pojemność wodna węgla - śrutu który przed tym określeniem częściowo sproszkowałem, wynosi 154% wagi węgla suchego.

III.

Doświadczenie wegetacyjne założyłem początkowo na dość szeroką skalę, mając na celu wyjaśnienie nie tylko wpływu węgla badanego na rozwój hreczki, lecz także jego wpływu na pobieranie przez roślinę zwykłego nawożenia związkami fosforu, potasu i azotu, stosując ten ostatni, tak w postaci saletry, jak i azotniaku. Niestety wszystkie prawie wynawożone rośliny chybiły, korzenie ich zaczęły bowiem gnić, również jak i podstawa łodygi. Przypuszczając, że na skutek dodanych nawozów mogła się zwiększyć przynajmniej na wazonach bez dodanego azotniaku, kwasowość podłoża, stając się nieznośną dla hreczki, zbadałem jej wysokość metodą kolorymetryczną. Znalazłem jednak, że wcale nie przewyższa ona kwasowości piasku z wazonów niewynawożonych, wynosząc 5,02—5,03 P_H. Badanie zaś fitopatologiczne, uprzejmie wykonane w tutejszym Wydziale Chorób Roślin, wykazało, iż jest to skutek niszczącego działania nicieni „Tylenchus dewastatrix". Zachorzenie to bardzo szybko rozwinęło się i postępowało, tak, że nie pozostawało mi nic więcej, jak zlikwidować wazony nawiezione po pięciu lub sześciu tygodniach po wysadzeniu nasion. Zdążyłem jednak zauważyć, że zaprawienie węglem aktywowanym piasku nawiezionego azotniakiem wyraźnie podnosi jakość zasiewu, chociaż nie usuwa całkowicie karłowatości roślin, występującej na skutek specyficznego działania tego nawozu. Może to się tłumaczy tem, że, jak zaznaczyłem wyżej, azotniak w obecności węgla aktywowanego zamienia się częściowo na mocznik, który rośliny łatwo przerabiają na inne związki azotowe, właściwe ich organizmom. Mając zaś strawny i dostępny pokarm, rośliny nie cierpią na głód azotowy, nie potrzebują pobierać jadowitego dla siebie dwucjanodwuamidu, względnie pobrany dwucjanodwuamid nie zatruwa ich, przynajmniej w tym stopniu, jak podczas głodu azotowego.

Powracając do nieuszkodzonej części doświadczenia wazonowego podaję jej plan i główniejsze szczegóły wykonania. Część ta składała się z pięciu seryj, z których każda miała po trzy powtórzenia:

1. Serja kultur na czystym piasku,
2. „ „ „ „ „ zaprawionym 10 *g* węgla - proszku.
3. „ „ „ „ „ „ 20 „ „ „
4. „ „ „ „ „ „ 10 „ węgla - śrótu.
5. „ „ „ „ „ „ 20 „ „ „

Z doświadczenia tego możemy wyciągnąć tylko orjentacyjną wskazówkę, czy działa wogóle zastosowany węgiel na wegetację hreczki.

Za podłoże wziąłem piasek rzeczny, dokładnie przemyty wodą wodociągową, której też używałem do podlewania wazonów. Wazony zostały załadowane 10 *kg* piasku w dn. 18/VII, obsiane zaś w dn. 25 tegoż miesiąca. (Zwłoka w obsianiu tłumaczy się koniecznością uniknięcia szkodliwego działania świeżo dodanego azotniaku). W każdym wazonie wysadziłem po 15 ziaren hreczki, waga stu ziaren której wynosiła 1,83 *g*. Wykiełkowały nasiona pomiędzy 28 a 30 lipca. 19 sierpnia zostawiłem w każdym wazonie po siedm roślin, które dotrwały do końca doświadczenia. Zbiór plonu (nadziemnej części roślin) nastąpił w pierwszej dekadzie października. W ciągu pierwszych pięciu tygodni miałem możność porównania roślin z udanej, z roślinami z nieudanej części doświadczenia: pierwsze wyglądały dość marnie, były stosunkowo wybujałe, o znacznie mniejszym turgorze, mniejszych i bardziej bladych liściach. Lecz już prosty przegląd wazonów uprawiał do wniosku, że zaprawienie samego piasku obu gatunkami węgla badanego, a szczególnie węglem sproszkowanym, wyraźnie sprzyja rozwojowi hreczki. W chwili zbioru plonu rośliny już miały wykształtowane i powiększej części zupełnie dojrzałe nasiona.

Powyższe ogólne spostrzeżenia stwierdziłem przy pomocy wagi wysuszonego na powietrzu plonu:

Serja Plon:	Całkowity *g*	Ziarno *g*	Słoma *g*
1. Piasek kwarcowy	2,479	0,939	1,536
2. Piasek z dodaniem 10 *g* węgla proszkowanego	3,406	1,547	1,859
3. Piasek z dodaniem 20 *g* węgla proszkowanego	4,279	1,883	2,396
4. Piasek z dodaniem 10 *g* węgla - śrutu	3,132	1,370	1,762
5. Piasek z dodaniem 20 *g* węgla - śrutu	3,153	1,399	1,754

Przez dodatek węgla plon więc został podniesiony w stosunku do plonu z grupy na samym tylko piasku. Jeśli wagę tej ostatniej przyjmiemy za jedynkę, to otrzymamy następujący szereg liczb:

Serja Plon:	Całkowity	Ziarno	Słoma
1. Bez dodatku węgla	1	1	1
2. 10 *g* węgla proszkow.	1,376	1,648	1,210
3. 20 „ „ „	1,729	2,005	1,559
4. 10 „ „ śrutu	1,265	1,459	1,147
5. 20 „ „ „	1,274	1,490	1,142

Wobec orjentacyjnego charakteru doświadczenia, analizie, i to tylko na azot, zostało poddane jedynie ziarno, które sproszkowałem w moździerzu agatowym i wysuszyłem przy 100° *C*. Do analizy użyłem mąki razem z łuską.

Serja	Waga ziarna wysuszonego przy 100° *C*	Ogólna zawartość azotu w *g*	Ogólna zawart. białka surowego w *g*	Procent zawart. azotu	Procent zawart. białka
1. Bez dodanego węgla	0,7848	0,1169	0,1056	2,15	13,44
2. Z dodaniem 10 *g* węgla-proszku	1,2511	0,0259	0,1619	2,07	12,94
3. Z dodaniem 20 *g* węgla-proszku	1,6552	0,0335	0,2094	2,02	12,63
4. Z dodaniem 10 *g* węgla-śrutu	1,1270	0,0231	0,1444	2,05	12,81
5. Z dodaniem 20 *g* węgla-śrutu	1,2391	0,0257	0,1606	2,07	12,94

Porównując wagę azotu, względnie białka, wyprodukowanego w grupach, zaprawionych węglem, do wagi azotu (białka) z grupy kontrolnej, którą to wagę przyjmuję za jedynkę, otrzymuję następujące liczby:

1.	Grupa na piasku samym	1,000
2.	„ „ „ z dodaniem 10 g węgla proszkowanego	1,533
3.	„ „ „ „ 20 „ „ „	1,982
	„ „ „ „ 10 „ „ śrutu	1,367
	„ „ „ „ 20 „ „ „	1,521

Stosunek otrzymuje się prawie taki sam, jak i dla wagi całkowitego plonu ziarna.

Reasumując rezultaty przeprowadzonych doświadczeń i obserwacyj przychodzę do wniosku, że: 1. Dostarczony przez Państwowy Wojskowy Instytut Gazowy węgiel aktywowany, podnosząc ogólny plon i zawartość w nim fosforu i azotu, zasługuje na dokładne polowe zbadanie go, jako możliwego środka pomocniczego przy nawożeniu roślin uprawnych, nadającego się do użycia przedewszystkiem na glebach piasczystych i na piaskach. 2. Węgiel ten prawdopodobnie reguluje spożycie przez rośliny dodanych nawozów. 3. Węgiel ten przy zastosowaniu go w większych ilościach na wyżej wymienionych glebach może również korzystnie zmienić fizyczne własności tych gleb, zwiększając np. ich pojemność wodną. 4. Węgiel ten, domieszany do azotniaku, wywołuje przemiany w tym nawozie, mogące łagodzić fatalne skutki tworzącego się dwucjanodwuamidu. 5. Dodanie węgla aktywowanego do superfosfatu, nie zapobiegając retrogradacji kwasu fosforowego, nie zwiększa jej znacznie.

Résumé.

1. Le charbon actif, fourni par l'Institut Militaire Gazeux à Varsovie, augmente la récolte générale du sarrasin. Il augmente aussi dans la récolte le contenu de phosphore, d'azote et de potasse.

2. Ce charbon règle probablement la consommation des engrais fournis aux plantes.

3. Ce charbon appliqué en des quantités plus grandes sur des sols sablonneux, peut aussi changer leurs proprietés physiques, il peut, par exemple, augmenter leur capacité aqueuse.

4. Ce charbon ajouté à l'azote-chaux, change cet engrais, en formant une certaine quantité d'urée. En consequence la présence de ce charbon peut diminuer l'action pernicieuse du dicyandiamide, qui se forme dans ces conditions.

5. Ce charbon ajouté aux superfosfates, ne diminue pas la rétrogradation d'acide phosphorique de ces engrais.

Wydział Chemji Rolnej Państwowego Instytutu Naukowego Gospodarstwa Wiejskiego w Puławach. Oddział w Bydgoszczy.

Grudzień 1927 r.

S. MICEWICZ i K. MAJKOWSKI.

BADANIA NAD TEMPERATURĄ POBUDZENIA KILKU AROMATYCZNYCH NITROZWIĄZKÓW WYBUCHOWYCH.

W s t ę p. Zachowanie się substancyj wybuchowych podczas ogrzewania do wyższych temperatur jest podstawą do różnych wniosków i decyzyj stanowiących o ich stałości, stopniu czystości, bezpieczeństwie i wogóle przydatności. Na ogrzewaniu do oznaczonej temperatury i określeniu, bądź to czasu w którym nastąpił wyraźny rozkład, bądź też ilości produktów rozkładu, polegają wszystkie próby stałości materjałów wybuchowych, z których najstarszą jest znana próba cieplna A b l a. Drugiem oznaczeniem, wykonywanem wprawdzie nie tak często jak próba cieplna, lecz mającem również wielkie znaczenie praktyczne, jest poznanie t e m p e r a t u r y p o b u d z e n i a (temperature initiale, Verpuffungstemperatur) ciała wybuchowego.

Temperaturą pobudzenia związku lub mieszaniny wybuchowej nazywamy tę najniższą temperaturę, która wywoła nagły i zupełny rozkład. W niektórych wypadkach rozkład ten jest zapłonieniem o przebiegu spokojnym lub gwałtownym i zakończonym wybuchem, w innych, jest to wyraźna detonacja. Różnorodne zachowanie się materjałów wybuchowych podczas ogrzewania i różny charakter „pobudzenia" przez ogrzanie, nie pozwalają na ścisłe zdefinjowanie temperatury pobudzenia, jest ona jednakże uważana za charakterystyczną i, w pewnych granicach, stałą wielkość dla każdego jednolitego ciała wybuchowego. Wysokość jej zależy w bardzo znacznym stopniu od warunków wykonania oznaczenia, przedewszystkiem od szybkości nagrzewania. Nie mówi się o p u n k c i e pobudzenia, lecz o temperaturze wahającej się w dosyć znacznych granicach. Dla celów praktycznych opracowane są szczegółowe warunki w których należy wykonywać oznaczenie temperatury pobudzenia, przepis ten, w skróceniu, brzmi następująco [1]: „... 0,1 *g* badanej substancji w próbówce umieszczamy w kąpieli olejowej ogrzanej do 100° C, mieszając ogrzewamy ją w ten sposób, aby temperatura wzrastała o 5° C na minutę, tak długo, dopóki nie nastąpi pobudzenie (zapłonienie, wybuch)". W pewnych wypadkach przepisy zalecają stosowanie 0,5 *g* substancji wybuchowej i ogrzewanie z szybkością 20° na minutę [2]). A. D u i n [3]) podaje następujące temperatury pobudzenia kilku aromatycznych nitrozwiązków wybuchowych, które otrzymał ogrzewając je z szybkością 5°/*min.* lub 20°/*min*:

[1]) H. B r u s w i g, Explosivstoffe, Lipsk 1909, str. 28.

[2]) R. E s c a l e s, Nitrosprengstoffe, Lipsk 1915, str. 425.

[3]) A. D u i n, Overzockingen over moderne brisante Nitro - Explosiva, Utrecht 1918, A. S t e t t b a c h e r, Die Schiess und Sprengstoffe, Lipsk 1919, str. 278.

	20° C/*min.*	5°/ C/*min.*
α - trójnitrotoluen	321°	304°
kwas pikrynowy	316°	309°
czteronitrometyloanilina	196°	187°.

Natomiast H. Kast[1]) dla tychże trzech nitrozwiązków podaje temperatury pobudzania się o następujących granicach:

α - trójnitrotoluen	295—300°
kwas pikrynowy	300—310°
czteronitrometyloanilina	190—194°.

Do określania temperatury pobudzenia ciał wybuchowych służy aparat Horsley'a[2]). Składa się on z żelaznej, półkulistej parownicy, wypełnionej parafiną lub stopem Wooda, przykrytej płytką z trzema otworami. Temperaturę mierzy się termometrem umieszczonym w kąpieli i chronionym od zniszczenia przez wybuch. Według przepisu oficjalnego (Chem. tech. Reichsanstalt)[3]) średnica parownicy winna wynosić 14 *cm*, próbówki z materjałem wybuchowym 15 *mm*, jej wysokość 125 *mm*, grub. ścian 0,5 *mm*, zanurzanie do stopu Wooda 2 *cm* przy 100° C. Aparat, jak wspomnieliśmy, ogrzewa się z szybkością 5° lub 20° C na minutę.

Oznaczenie temperatury pobudzenia w aparacie Horsley'a dawać może zupełnie błędny obraz i wyniki z następujących względów. Każdy prawie materjał wybuchowy ogrzewany zaczyna ulegać rozkładowi. Niektóre substancje wybuchowe przed pobudzeniem topią się. wrą, lub sublimują. Zachodzą więc w nich przemiany chemiczne i fizyczne związane z pobraniem lub oddaniem ciepła. Odbywa się to w tej małej objętości którą zajmuje 0,1 lub 0,5 *g* badanego ciała wybuchowego, znajdującego się na dnie probówki i zanurzonego do gorącej parafiny lub oleju. Termometr umieszczony w wielkiej masie gorącej cieczy kąpieli nie reaguje wcale na takie szybkie zmiany temperatury wewnątrz probówki z substancją wybuchową i uchodzą one zupełnie uwagi obserwatora, który odczytuje tylko temperaturę kąpieli i niema żadnej pewności, że równa się ona temperaturze ciała wybuchowego w probówce. Temperatura tego ciała może być zupełnie inna, o kilkadziesiąt stopni wyższa lub niższa z racji szybkich i daleko posuniętych przemian zachodzących na kilka chwil przed pobudzeniem.

Zjawisko podobne do omawianego stwierdzili W. O. Snelling i C. G. Storm[4]). Ogrzewali oni nitroglicerynę, z zachowaniem daleko posuniętych zabiegów ostrożności, na kąpieli, zaś wewnątrz naczynia z nitro-

---

[1]) H. Kast, Spreng u. Zündstoffe, Brunświk 1921, str. 22.

[2]) Trans. Soc. Eng. 1872; Z. angew. Chem. **3**. 272. (1890).

[3]) P. Günther, Laboratoriumsbuch für d. Sprengstoffindustrie, Hala 1923, str. 37.

[4]) W. O. Snelling i C. G. Storm. Bur. Mines Tech. Paper 12 (1912); Zeitsch. Z. ges. Schiess-Sprengstoffw. **8**. 1 (1913).

gliceryną umieścili termoogniwo, co pozwoliło im określać tak temperaturę kąpieli, jak i nitrogliceryny. Okazało się, że kiedy temperatura cieczy kąpieli wynosiła ok. 200° C, temperatura nitrogliceryny wynosiła 215—220°, dzięki częściowemu, silnie egzotermicznemu procesowi rozkładu. Rozkład ten rozpoczyna się przy 50—60° C, przy 70° pojawiają się tlenki azotu, przy 145° rozkład jest tak silny, że płyn „wre", część jego badacze oddestylowali i znaleźli w nim nitroglicerynę i rozcieńczony kwas azotowy. Przy ± 218° następowała gwałtowna detonacja.

Poniżej mamy zestawione wyniki otrzymane przez Snellinga i Storma:

kąpiel °C	nitrogliceryna °C	uwagi
80°	49°	początek nagrzewania nitrogliceryny
120°	87°	
150°	120°	
174°	143°	początek wrzenia nitrogliceryny
186°	165°	gwałtowne wrzenie
190°	175°	
193°	185°	nitrogliceryna staje się gęsta i ciągnąca
196°	190°	
196°	195°	
198°	205°	
201,5	215°	gwałtowna detonacja (czas ogrzewania 5 min).

Obraz przedstawiający zachowanie się nitrogliceryny ogrzanej do wyższej temperatury otrzymany przez Snellinga i Storma doprowadził nas do wniosków, że i inne ciała wybuchowe będą zachowywać się podobnie, że wobec tego oficjalna metoda określania temperatury pobudzenia w aparacie Horsley'a jest oparta na błędnych zasadach. Postanowiliśmy dokonać pomiarów temperatury pobudzenia trzech najważniejszych, z punktu widzenia wojskowego, aromatycznych nitrozwiązków wybuchowych w ten sposób, aby pomiar był uskuteczniony wewnątrz masy ciała wybuchowego, a nie jak w próbach oficjalnych, przez określanie temperatury kąpieli. Postanowiliśmy również śledzić w poszczególnych stadjach przebieg całego procesu wymiany ciepła pomiędzy kąpielą i ciałem wybuchowem. Do osiągnięcia tych celów dokonaliśmy pomiarów wzrostu oporności elektrycznej w miarę nagrzewania cienkiego drucika platynowo-irydowego zanurzonego do roztopionej masy nitrozwiązku wybuchowego, ogrzewanego w kąpieli ze stopem Wooda aż do pobudzenia. Metodę podobną stosował już jeden z nas[1]) do oznaczania temperatury pobudzenia elektrycznych zapalników minerskich. Metodę opartą na analogicznej zasadzie stosowali również I. Mościcki i J. Broder[2]) do

[1]) K. Majkowski, Saper i Inż. Wojsk. 11 (1926).

[2]) I. Mościcki i J. Broder, Roczniki Chem. **6.** 331 (1926).

oznaczenia, w swych badaniach nad zjawiskiem Leidenfrosta, „granicznej temperatury zwilżania różnych płynów".

Opis metody pomiarów. Przy opracowaniu metody pomiarów temperatury pobudzenia nitrozwiązków aromatycznych wytknęliśmy sobie następujące zasady:

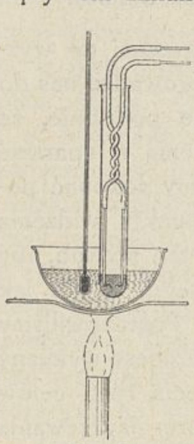
1. Pomiary temperatury muszą być dokonane wewnątrz masy materjału wybuchowego, a nie w kąpieli.

2. Aparat do mierzenia temperatury, będąc w bezpośredniem zetknięciu z materjałem wybuchowym winien odczuwać i wskazywać najdrobniejsze zmiany jego temperatury.

3. Musi on mieć bardzo małą bezwładność cieplną t. zn. reagować natychmiast na zmiany temperatury, gdyż wiadomem było zgóry, że zachodzić one będą w czasie bardzo krótkim.

Pomiary temperatury przy pomocy termometru pogrążonego w materjał wybuchowy musiałby spowodować jego rozbicie za każdym razem, zresztą taki pomiar nie odpowiadałby warunkowi trzeciemu założenia. Pomiary przy pomocy termoogniwa dają, w stosunku do zastosowanej przez nas metody, wyniki mniej dokładne, termoogniwo jest też znacznie mniej czułe, chociaż odczytywanie temperatury jest prędkie i proste.

Zastosowana przez nas metoda polega, jak wspomnieliśmy, na wyzyskaniu zmiany oporności elektrycznej drucika platynowo-irydowego pod wpływem zmian temperatury tego drucika. Możność użycia do tego celu bardzo czułych i dokładnych aparatów pomiarowych elektrycznych dawała gwarancje, że ta metoda będzie najodpowiedniejszą dla rozwiązania interesującego nas zagadnienia.

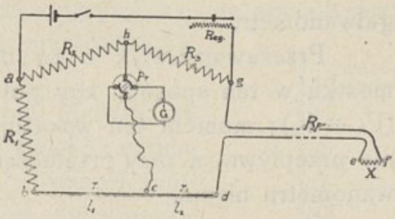

Rys. 1.

Do pomiarów posługiwaliśmy się drucikami platynowo-irydowemi o średnicy 0,05 *mm* i długości 10—16 *mm*, przylutowanemi srebrem do dwóch przewodników miedzianych o przekroju 1—1,5 mm^2 i długości 25—30 *cm* każdy. Drucik platynowo-irydowy po wyżarzeniu zanurzaliśmy do roztopionego nitrozwiązku aromatycznego w ilości 1,2—1,5 *g*, znajdującego się w probówce szklanej o śred. wew. 15 *mm* i długości 16 *cm*. Probówkę tak przygotowaną (rys. 1), po złączeniu przewodnikami z aparatami pomiarowemi, pogrążano do ogrzanej kąpieli stopu Wooda, w której znajdował się również termometr rtęciowy.

Do mierzenia oporności drucika przed doświadczeniem, oraz podczas ogrzewania, zestawiliśmy nieco zmodyfikowany układ mostku Wheatstone'a, przedstawiony na schemacie (rys. 2), oraz fotografji (rys. 3).

Układ nasz składa się z następujących części:

1. r_1 (l_1) i r_2 (l_2) — jest to drut mierniczy nikielinowy długości 1 m, o dokładnie wymierzonej oporności równej 0,5223 Ω. Drut ten leży na desce z podziałką milimetrową, po desce i drucie suwa się styk c.



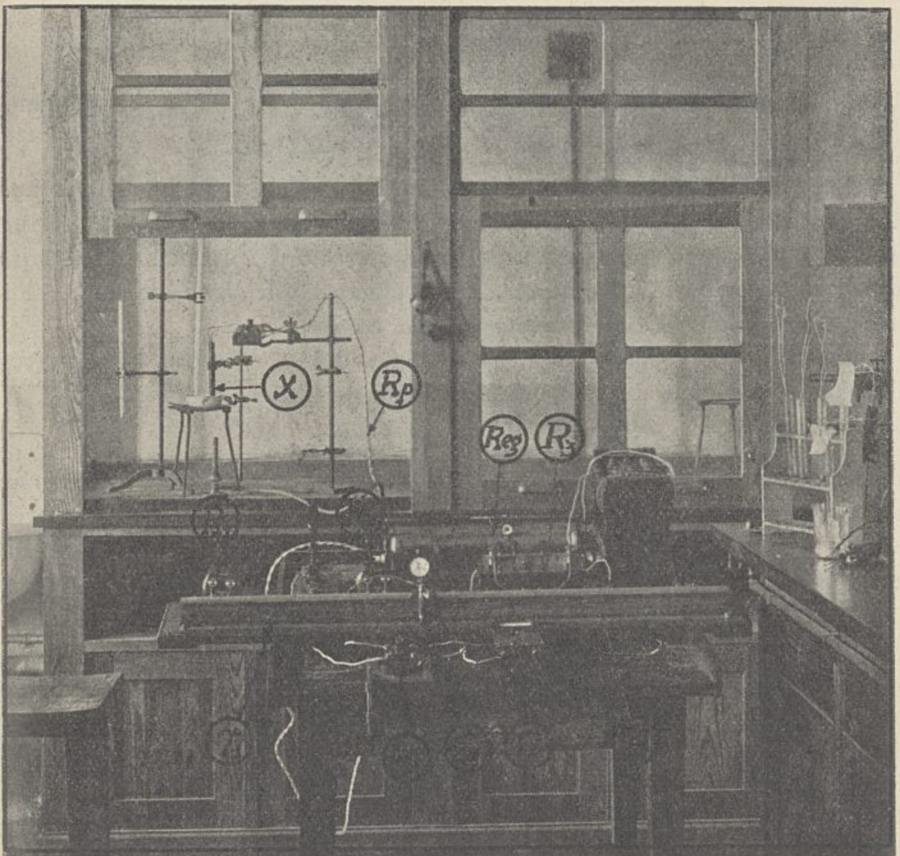
Rys. 2.

2. Dwóch oporników stałych (wzorców) R_1 i R_2 o oporności 10 Ω.

3. Opornika R_3 zmiennego zatyczkowego (od 0,6 do 1,2 Ω).

4. x — drucika platynowo-irydowego, którego oporność (temperaturę) mierzymy.

5. R_{pr} – przewodników łączących drucik platynowo-irydowy z mostkiem. W naszych doświadczeniach oporność tych przewodników wynosiła $2 R_{pr} = 0{,}1135$ Ω.



Rys. 3.

6. G — galwanometru wskazówkowego o czułości, 1 podziałka równa około 0,001 $m A$.

7. P_r — przełącznika do zmiany kierunku prądu przechodzącego przez galwanometr.

Przesuwając styk c po drucie $b\ d$, dobieramy oporność w gałęziach mostku w ten sposób, aby potencjały w punktach h i c były sobie równe, ($V_h = V_c$); moment ten wskazuje nam galwanometr, przez który wtedy prąd nie przepływa, a przy przełączaniu przełącznika P_r odchyleń wskazówki galwanometru niema.

Oznaczając natężenie prądu przepływającego w gałęzi $a\ b\ c\ d\ e\ f\ g$ przez i_1, zaś w gałęzi a, h, g przez i_2, na podstawie prawa Ohma możemy napisać następujące równanie:

$$i_2\ R_2 = i_1\ (R_1 + r_1);\ (\text{gdyż } V_a - V_h = V_a - V_c), \text{ oraz}$$
$$i_2\ R_3 = i_1\ (r_2 + 2\ R_{pr} + x);\ (\text{gdyż } V_h - V_g = V_c - V_g).$$

Dzieląc równanie drugie przez pierwsze otrzymamy:

$$\frac{r_2 + 2\ R_{pr} + x}{R_1 + r_1} = \frac{R_3}{R_2},\ \text{z czego } x = \frac{R_3}{R_2}\ (R_1 + r_1) - r_2 - 2\ R_{pr}.$$

Podstawiając wartości $R_1 = R_2 = 10\ \Omega$ oraz $2\ R_{pr} = 0{,}1135\ \Omega$, otrzymujemy:

$$x = R_3 + 0{,}1\ R_3\ r_1 - (r_2 + 0{,}1135).$$

Przy pomocy opisanego układu otrzymywaliśmy pomiary oporności z dokładnością do 0,1%. Bezwładność cieplna układu była tak mała, a wrażliwość tak wysoka, że przy zbliżaniu ręki do oporu x (drucika platynowo-irydowego) wskazówka galwanometru natychmiast odchylała się na 2—4 podziałek, po odsunięciu ręki odrazu wracała na zero.

Dla obliczenia temperatury drucika wyszliśmy z wzoru określającego oporność R_t w temperaturze t, w porównaniu ze znaną opornością R_o,

$$R_t = R_o\,(1 + \alpha\,t + \beta\,t + \gamma\,t \ldots),$$

upraszczając go przez opuszczenie dalszych spółczynników β, γ i t. d. natomiast spółczynnik cieplny oporności α określaliśmy dla różnych granic temperatury t. j. α_1 od 150 do 200°, α_2 od 200 do 250° i α_3 od 250 do 310. Wzór dla obliczenia temperatury przedstawiał się więc następująco:

$$R_t = R_o\,\{1 + \alpha\,(t - t_o)\}\ \text{czyli,}$$

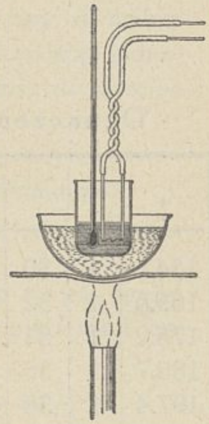
$$t = \frac{\frac{R_t}{R_o} - 1}{\alpha} + t_o.$$

Spółczynnik oporności cieplnej α, obliczony z tego wzoru wynosi:

$$\alpha = \frac{\frac{R_t}{R_o} - 1}{t - t_o};$$

oznaczany był dla każdego określenia w sposób, który omówimy za chwilę. Oznaczenia takie okazały się konieczne, gdyż pomimo tego, że drucik zawsze był brany z jednego kłębka, stwierdziliśmy jego niejednolitość i otrzymywaliśmy różne spółczynniki α. Jest możliwe, że odgrywa tu rolę sposób przylutowania drucika platynowo-irydowego do przewodników miedzianych i jego długość.

Oznaczenie α dokonywane było w ten sposob, że drucik wraz z termometrem pogrążaliśmy do zlewki z olejem (rys. 4), zlewkę umieszczaliśmy w kąpieli ogrzewającej, podnosząc bardzo wolno jej temperaturę. Przez przesuwanie styku c wzdłuż linji oporowej $b\ d$ ustawialiśmy wskazówkę galwanometru na zero i co pewien czas notowaliśmy stan termometru, oraz odpowiadające mu l_1 i l_2 (p. rys. 2). Odczyty muszą być zrobione równocześnie, t. zn. dokonywane przez dwie osoby.



Rys. 4.

Ponieważ wiadomo, że:

$$r_1 = 0{,}5223\ l_1 \quad \text{i} \quad r_2 = 0{,}5223\ l_2,$$

mając r_1 i r_2, oraz temperatury t i t_o, wyliczamy R_t.

Przedewszystkiem jednakże każdy drucik platynowo-irydowy, po przylutowaniu go srebrem do przewodników miedzianych, musiał być cechowany, t. j. należało określić jego oporność w temperaturze ustalonej, co dotychczas oznaczaliśmy przez R_o i t_o. W dalszym ciągu przez R_p, oznaczać będziemy oporność w temperaturze pokojowej t_p; wzór więc poszukiwanego α przybiera postać:

$$\alpha = \frac{\frac{R_t}{R_p} - 1}{t - t_p}.$$

W tablicy I mamy oznaczenie R_p i w dalszym ciągu całkowite wyliczenie oraz wyprowadzenie średniego R_p, w tablicy II cały cyfrowy wywód spółczynnika α w granicach temperatur od 150 do 310⁰ C.

TABLICA I.

Cechowanie drucika (oporność R_p)

	t_p	R_3	l_1	l_2	r_1	r_2
1.	14.7⁰	0.8	38.3	61.7	0.2000	0.3223
2.	„	0.7	56.57	43.43	0.2955	0.2263
3.	„	0.6	75.25	24.75	0.3930	0.1293

Wyliczenie:

1) $R_p = 0.8 + 0.2 \times 0.08 - (0.3223 + 0.1135) = 0.3802$
2) $R_p = 0.7 + 0.2955 \times 0.07 - (0\ 2263 + 0.1135) = 0.3809$
3) $R_p = 0.6 + 0.393 \times 0.06 - (0.1293 + 0.1135) = 0.3808$

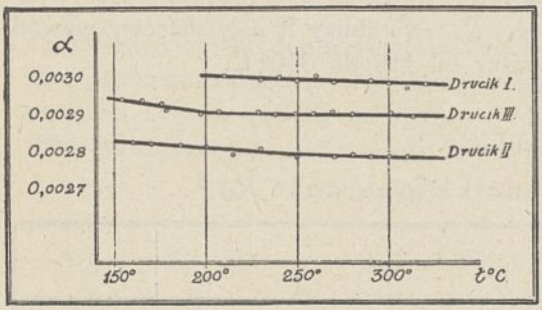
średnie $R_p = 0.38063$.

TABLICA II.

Oznaczenie α dla drucika cechowanego poprzednio.

t_k	R_3	l_1	l_2	r_1	r_2	R_t	$R_t : R_p$	$t - t_p$	α
154.6	1	30	70	0.1567	0.3658	0.5364	1.4114	139.9	0.0029405
165.0	1	32	68	0.1672	0.3553	0.5479	1.4416	150.3	0.0029380
176.2	1	34	66	0.1775	0.3447	0·5595	1.4688	161.5	0.0029029
186.7	1	36	64	0.1880	0.3343	0.5710	1.4990	172.0	0.0029011
197.4	1	38	62	0.1985	0.3237	0.5826	1.5394	182.7	0.0028976
207.0	1	40	60	0.2090	0.3134	0.5940	1.5594	192.3	0.0029090
229.0	1	44	56	0.2298	0.2925	0.6170	1.6235	214.3	0.0029095
238.6	1	46	54	0.2403	0.2820	0.6285	1.6500	223.9	0.0029030
249.0	1	48	52	0.2507	0.2717	0.6399	1.6799	234.3	0.0029018
260.0	1	50	50	0.2612	0.2612	0.6514	1.7124	245.3	0.0029041
269.0	1	52	48	0.2717	0.2507	0.6630	1.7405	254.3	0.0029120
280.0	1	54	46	0.2820	0.2403	0.6744	1.7704	265.3	0.0029040
300·5	1	58	42	0.3030	0.2193	0.6975	1.8310	285.8	0.0029086
311.7	1	60	40	0.3134	0.2090	0.7088	1.8607	297.0	0.0028980

Z tak wyprowadzonego spółczynnika oporności cieplnej α wyprowadzaliśmy wartość średnią dla różnych okresów temperatury. Wahania α dla różnych drucików, chociaż jak wspomniałem, były one obcinane z jednego kawałka, oraz α w różnych granicach temperatur, przedstawiają krzywe na rysunku 5. W interesujących nas temperaturach 200—300°, wahały się one od 0.00278 do 0.003, co nas zmusiło do traktowania każdego przylutowanego drucika indywidualnie i oznaczania dla niego spółczynnika oporności cieplnej.

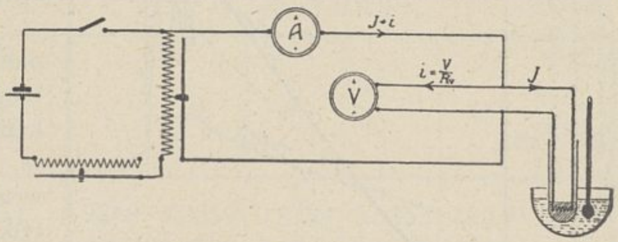


Rys. 5.

Oprócz omówionego sposobu oznaczania temperatury wewnątrz masy materjału wybuchowego podczas jego nagrzewania, dokonaliśmy także licznych prób pomiarów oporności drucika i wyliczenia jego temperatury przez wyznaczania natężenia prądu i spadku napięcia. W tym celu przez wyżej opisany drucik platynowo-irydowy przepuszczaliśmy prąd elektryczny o małem natężeniu ($I \backsimeq 0.035\ A$), które mierzyliśmy amperomierzem, określając jednocześnie spadek napięcia na druciku (p. schemat na rys. 6). Oporność drucika obliczona z wzoru Ohma wynosi:

$$R = \frac{V}{I - \frac{V}{R_w}}$$, gdzie R_w — oporność wewnętrzna miliwoltomierza.

Dalsze obliczenia temperatur oraz wyznaczanie spółczynnika α, jak wyżej opisane. Metoda ta jednakże daje wyniki mniej dokładne niż pierwsza i jest niedogodną ze względu na konieczność jednoczesnego śledzenia i odczytywania wskazań czterech przyrządów pomiarowych, a mianowicie amperomierza, miliwoltomierza, termometru i sekundomierza.



Rys. 6.

Dokonywaliśmy także prób użycia jako źródła ciepła samego drucika platonowo-irydowego, przez rozgrzanie go przy pomocy prądu elektrycznego, aż do pobudzenia materjału, mierząc równocześnie oporność drucika i wyliczając temperaturę. Doświadczenia te nie dały jednakże wyników zasługujących na opublikowanie, gdyż ilość ciepła dostarczona w ten sposób badanym nitrozwiązkom wybuchowym była stosunkowo mała, zaś różnica temperatur drucika i ciała wybuchowego bardzo znaczna.

P o m i a r y. Nasze badania nad przebiegiem pobudzenia nitrozwiązków aromatycznych przy pomocy opisanej aparatury, polegały na zanurzeniu probówki z przetopionym nitrozwiązkiem, w którym tkwił już drucik platynowo-irydowy poprzednio wycechowany w temperaturze t_p (R_p) oraz o zbadanym spółczynniku oporności cieplnej, do ogrzanej kąpieli ze stopu W o o d a i obserwowaniu, na termometrze wzrostu temperatury kąpieli, na sekundomierzu czasu, oraz, na przesuwaniu styku *c* po linji *bd* tak, aby wskazówka galwanometru utrzymała się na zerze. Co pewien czas notowaliśmy temperaturę kąpieli, czas nagrzewania (zwykle począwszy od 100° C, gdyż do tej temperatury była nagrzana kąpiel), oraz stanowisko styku *c* na linji oporowej *bd*. Czasami postępowaliśmy odwrotnie to jest ustawialiśmy styk *c* w pewnym punkcie linji oporowej i w chwili kiedy wskazówka galwanometru stanęła

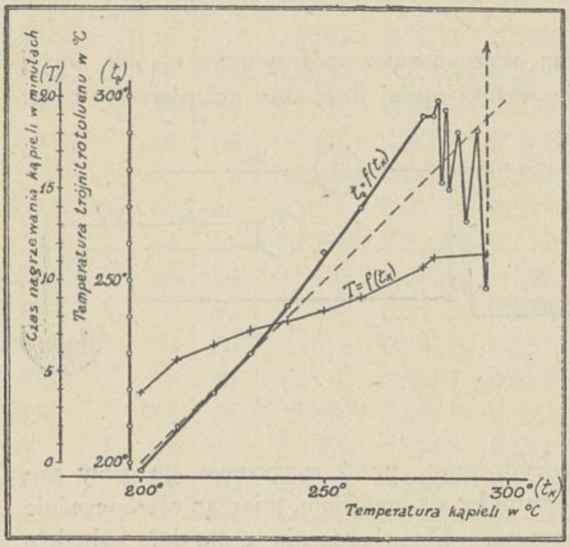
na zerze, odczytywaliśmy temperaturę kąpieli i czas. Tak jest praktyczniej, gdyż galwanometr reaguje na zmiany temperatury bez porównania prędzej niż termometr rtęciowy, chodzi zaś przedewszystkiem o to, aby odczyty obu były dokonane bezwzględnie jednocześnie, gdyż inaczej wyniki nie miałyby wartości. Przez ustawienie styku zgóry ma pewien opór i oczekiwanie odpowiedniej temperatury dla tego oporu, uzyskuje się możliwość przestawienia przełącznika P_r i przeto zwiększenia jeszcze czułości galwanometru.

Oznaczenia nasze dokonywane były w trojakich warunkach:

1) przy powolnem ogrzewaniu t. j. około 5° C/*min*,

2) przy szybkiem nagrzewaniu t. j. około 10° C/*min.*, lub 20° C/*min.*

3) przez nagłe ogrzanie t. j. zanurzenie probówki do kąpieli ogrzanej wyżej niż leży temperatura pobudzenia danego nitrozwiązku aromatycznego.



Rys. 7.

W dwóch pierwszych wypadkach śledziliśmy cały przebieg procesu wymiany ciepła kąpieli z ciałem wybuchowem w poszczególnych stadjach, w wypadku trzecim chwytaliśmy tylko moment końcowy pobudzenia, co następowało w czasie od $^1/_2$ do 2 minut.

α-Trójnitrotoluen (trotyl). Zachowanie się trotylu ogrzewanego do wyższych temperatur studjował Verola [1]). Stwierdził on, że 100 godzinne ogrzewanie *α*-trójnitrotoluenu do 100° C nie wywołuje żadnych objawów rozkładu, ogrzewanie powyżej 150° powoduje pewien rozkład, w temperaturze 281—286° rozkład ten staje się gwałtowny. Nasze obserwacje potwierdzają te spostrzenia.

Na rysunku 7 mamy wykres, gdzie na osi odciętych podana jest temperatura kąpieli (t_k), na osi rzędnych temperatura trójnitrotoluenu (t_t), oraz czas nagrzewania (T), liczony od chwili zanurzenia do kąpieli ogrzanej do 100° C. Wypadek, że temperatura trójnitrotoluenu i kąpieli wzrastają równomiernie i jednostajnie, czyli, że w każdym momencie $t_t = t_k$, przedstawia prosta kreskowana, nachylona do obu osi pod kątem 45°. Krzywa wyciągnięta cienko i opatrzona krzyżykami, jest krzywą czasu nagrzewania. Krzywa wyciągnięta grubo jest krzywą wzrostu i wahań temperatury trójnitrotoluenu,

[1]) Verola. Mém. poudr. salp. 1640 (1911/12), Zeitsch. f. Schiess-Sprengst. 7, 213 (1912).

kółeczka na tej krzywej oznaczają poszczególne odczyty, odnoszą się one do krzyżyków na krzywej wzrostu czasu.

Na wykresie tym (rys. 7) widzimy, że od 200° do 230°, temperatura kąpieli i trójnitrotoluenu były prawie sobie równe. Powyżej 230° temperatura trójnitrotoluenu rośnie szybciej, niż temperatura kąpieli, dzięki zachodzącemu egzotermicznemu procesowi rozpadu. Obserwując wnętrze probówki widzi się to doskonale, gdyż zawartość jej ciemnieje, przy 270—280° przedstawia ciemną smołę, która wkrótce zaczyna kipieć i burzyć się gwałtownie. Wówczas następują niezmiernie charakteryczne, szybkie skoki temperatury, towarzyszą im suche trzaski w probówce, trwające kilkanaście sekund, poczem następuje pobudzenie, w tym wypadku zapłonienie i bardzo szybkie spłonienie.

W tablicy III mamy wszystkie dane matematyczne, z których wyprowadzaliśmy krzywe na rys. 7.

TABLICA III.

Ogrzewanie trotylu (rys. 7). $t_p = 15^0$ C, $R_p = 0{,}4396$, $\alpha = 0.002961$

T. czas [1]) m sek	t_k [2])	R_3	l_1 cm	l_2 cm	r_1	r_2	R_t	$\frac{R_t}{R_p} - 1$	t_{ob} [3])	$t_t = t_{ob} + t_p$ [4])
3 55	200°	1	53.9	46.1	0.2818	0.2359	0.6794	0.5455	182.9°	198°
5 40	210°	1	57.4	42.6	0.3000	0.2220	0.6945	0.5798	194.4°	210°
6 25	220°	1	59.7	40.3	0.3120	0.2110	0.7067	0.6076	203.7°	219°
7 15	230°	1	62.1	37.9	0.3240	0.1980	0.7209	0.6400	214.6°	230°
7 48	240°	1	64.7	35.3	0.3380	0.1842	0.7403	0.6840	229.3°	243°
8 25	250°	1	68.05	31.95	0.3550	0.1668	0.7556	0.7188	242.7°	258°
9 10	260°	1	71.2	28.8	0.3720	0.1504	0.7733	0.7590	256.3°	270°
10 50	277°	1	76.0	24.0	0.3997	0.1251	0.8013	0.828	279.6°	295°
11 25	280°	1	76.0	24.0	0.3997	0.1251	0.8013	0.828	279.6°	295°
—	—	1	77.5	22.5	0.4050	0.1178	0.8092	0.8408	283.9°	299°
—	—	1	72.5	27.5	0.3790	0.1437	0.7807	0.7760	262.0°	277°
—	—	1	77.0	23.0	0.4025	0.1200	0.8067	0.8350	282.0°	297°
—	289°	1	72.0	28.0	0.3760	0.1463	0.7778	0.7693	259.8°	275°
—	—	1	76.0	24.0	0.3970	0.1254	0.8008	0.8215	277.4°	292°
—	—	1	70.0	30.0	0.3660	0.1568	0.7663	0.7431	251.0°	266°
—	—	1	76.0	24.0	0.3970	0.1261	0.8001	0.8200	277.0°	292°
11 35	294°	1	66.0	34.0	0.3441	0.1777	0.7432	0.6906	233.0°	248°

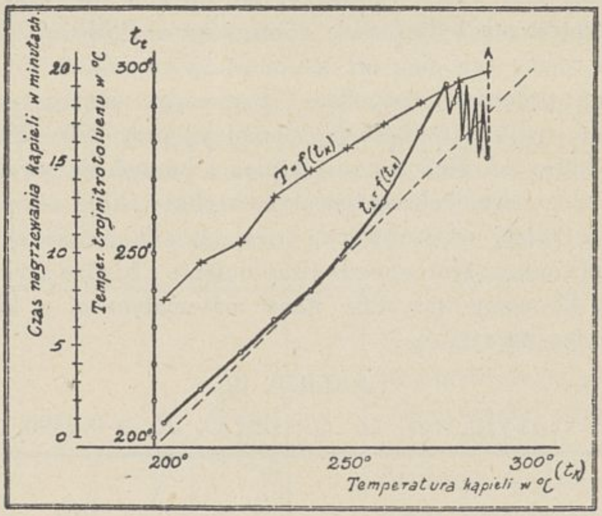
[1]) od 100° C.

[2]) t_k temperatura kąpieli stopu Wooda.

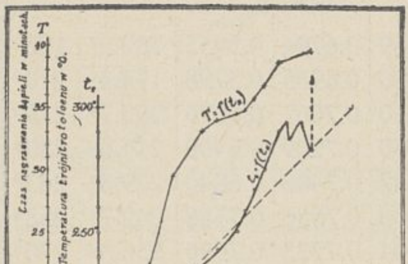
[3]) t_{ob} temperatura obliczona.

[4]) t_t temperatura trotylu (zaokrąglona). ± 0.5° C.

Dwa wykresy dalsze (rys. 8 i 9), przedstawiają takie same pomiary temperatury t_t lecz dokonane z inną szybkością nagrzewania kąpieli. Charakter



Rys. 8.



Rys. 9.

krzywych pozostał ten sam jak na rys. 7, lecz w tych obu wypadkach, w odróżnieniu od poprzedniego, już przy 200° jest $t_t > t_k$, czyli rozkład trotylu już się rozpoczął poniżej 200°. Potem temperatura już się wyrównała. Na wykresie rys. 8 mamy te same jak na wykresie poprzednim charakterystyczne skoki i drgania temperatury t_t na kilka sekund przed pobudzeniem, na wykresie rys. 9, tych skoków nie uchwyciliśmy, chociaż krzywa tworzy pod koniec kilka silnych załamań. Opuszczamy cały wywód matematyczny odnoszący się do tych wykresów, analogiczny jak w tablicy III, podajemy tylko w tablicy IV wyniki ostateczne z trzech omówionych doświadczeń.

TABLICA IV.

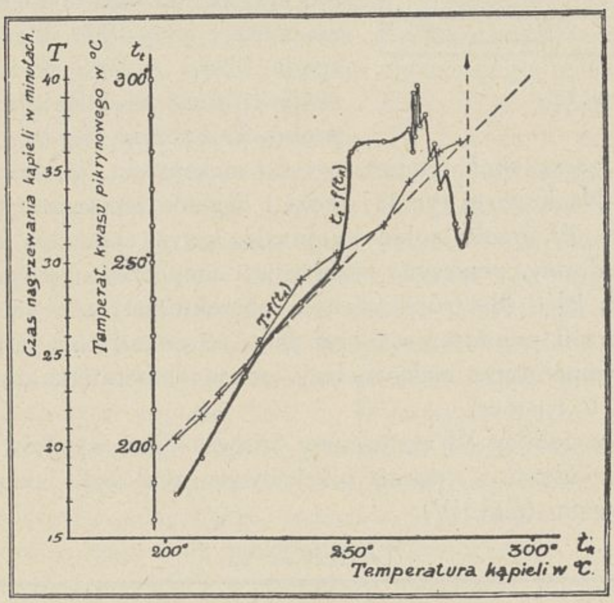
	T czas ogrzewania	t_k w chwili pobudz.	t_t maksym.	t_t w chwili pobudz.
1.	11 *min.* 33 *sek.*	294°	299°	248°
2.	19 „ 52 „	288°	296°	276°
3.	39 „ 35 „	283°	294°	284°

Następnie w tablicy V mamy zestawienie trzech temperatur pobudzenia trójnitrotoluenu uzyskane przez nagłe ogrzanie t. j., jak już wspomnieliśmy, przez zanurzenie probówki do kąpieli ogrzanej do 310—330° C. Tutaj, jak widzimy, pobudzenie następuje w czasie $1^1/_2$—2 *min.* zaś temperatura pobudzenia tak uzyskana jest znacznie wyższa od temperatur podanych w tabl. IV.

TABLICA V.

	t_k	czas	temper. pobudz.
1.	320—330°	1 *min.* 52 *sek.*	316°
2.	315—325°	2 „ 8 „	312°
3.	325—335°	1 „ 39 „	318°

Trójnitrofenol (kwas pikrynowy). Według H. Kasta[1]) kwas pikrynowy ogrzany do 160° zaczyna wydzielać gazy, wyraźny rozkład następuje przy



Rys. 10.

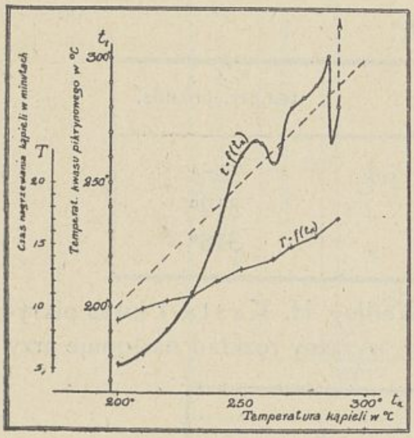
200—210°, przy dłuższem nagrzewaniu do 260° następuje zapłonienie, właściwa temperatura pobudzenia, oznaczona przepisaną metodą, leży przy 300—310°.

Nasze pomiary dokonane nad trójnitrofenolem w omawiany sposób, dały wyniki, które przedstawiają wykresy na rys. 10 i 11. Na wykresie

---

[1]) H. Kast, Zünd. u. Sprengstoffe, str. 240, Brunświk 1921.

rys. 10, gdzie mamy ogrzewanie bardzo powolne, przebieg krzywej do 230° jest pozornie normalny, poczem temperatura t_t jest już wyższa od t_k, przy 248—249° następuje gwałtowne załamanie krzywej i wzrost temperatury. W tych granicach temperatur zawartość probówki podobnie jak i w wypadku trójnitrotoluenu, staje się ciemnobrunatną i smolistą. Drugiemu załamaniu krzywej, które ma miejsce przy $t_t = 280°$ towarzyszy już wrzenie i kipienie zawartości probówki i niebawem zaczynają się charakterystyczne przed pobudzeniem drgania i skoki temperatury związku wybuchowego. I tutaj również nie zawsze udawało się nam te skoki pochwycić, nawet przy pomocy naszych ogromnie czułych aparatów, tak np. na wykresie rys. 11 niema ich. Na tym wykresie widzi się natomiast inne charakterystyczne załamanie krzywej wzrostu temperatury t_t, które ma miejsce przy 267°, kiedy temperatura spada blisko o 10°. W tym momencie, stwierdziliśmy to kilkakrotnie, zawartość probówki zaczyna kipieć i burzyć się poczem idzie zaraz skok temperatury do maksymum, spadek, znowu skok i pobudzenie. Na krzywej rys. 11, skoki i drganie temperatury, podobne jak na krzywej rys. 10, trzeba sobie wyobrazić, gdyż charakter obu krzywych jest bardzo podobny, przyczyną różnicy jest inny czas ogrzewania. Tak dla trójnitrotoluenu jak i dla trójnitrofenolu charakterystyczne są wielkie skoki temperatury przed pobudzeniem, oraz fakt, że pobudzenie (zapłonienie) nie następuje w temperaturze maksymalnej, lecz w temperaturze znacznie niższej, czasami o 30° C i więcej.



Rys. 11.

Poniżej, w tablicy VI zestawiamy znowu kilka wyników ostatecznych z naszych doświadczeń z kwasem pikrynowym, podobnie jak uczyniliśmy to dla trójnitrotoluenu (tabl. IV).

TABLICA VI.

	T czas ogrzewania	t_k w chwili pobudz.	t_t maksym.	t_t w chwili pobudz.
1.	36 *min.* 28 *sek.*	283°	298°	262°
2.	19 „ 15 „	293°	296°	247°
3.	17 „ 10 „	289°	301°	281°
4.	16 „ 45 „	301°	298°	243°
5.	13 „ 15 „	289°	305°	288°

Następnie w tablicy VII mamy podane trzy temperatury pobudzenia kwasu pikrynowego uzyskane przez nagłe ogrzanie.

TABLICA VII.

	t_k	czas	temp. pobudz.
1.	325—330°	0 *min.* 36 *sek.*	346°
2.	325—330°	0 „ 42 „	343°
3.	320—330°	0 „ 48 „	337°

Widzimy tutaj zjawisko, że nawet w tym krótkim czasie niecałej minuty, egzotermiczna reakcja rozkładu trójnitrofenolu podwyższyła temperaturę ciała wybuchowego w stanie rozkładu powyżej temperatury kąpieli ze stopu Wooda. Zjawiska takiego przy analogicznem doświadczeniu z trójnitrotoluenem nie zauważyliśmy (p. tabl. V).

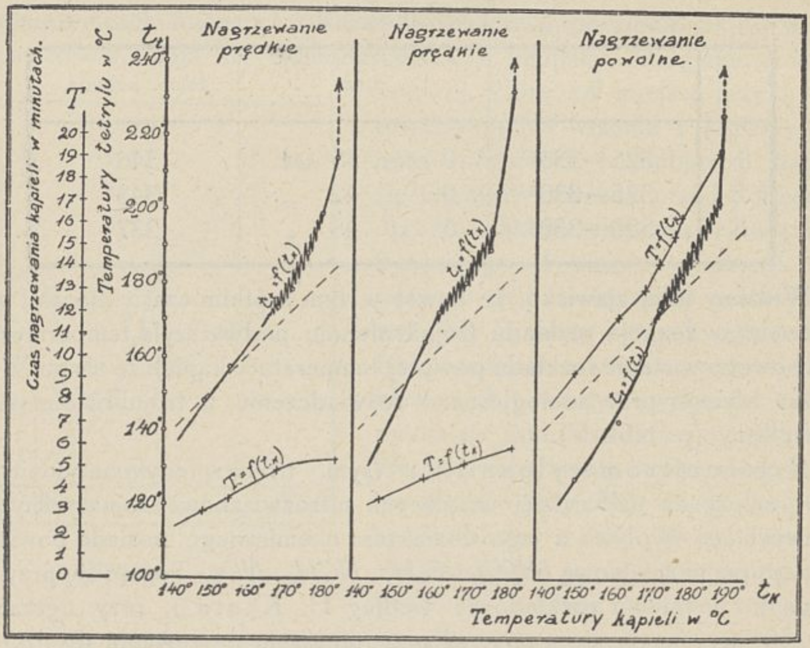
Czteronitrometyloanilina (sym. trójnitrofenylometylonitramina, tetryl), należy do najbardziej wrażliwych nitrozwiązków aromatycznych wybuchowych, co wypływa z jego charakteru chemicznego, posiada bowiem nietrwałą grupę nitraminową $(NO_2)_3 . C_6H_2 . NCH_3 . NO_2$. Topiąc się przy 131.5° podlega już lekkiemu rozkładowi; według H. Kasta[1]), przy ogrzaniu do 145—150° wywiązują się gazy, zaś przy dłuższem ogrzewaniu do 185—195° następuje samozapalenie. Nasze badania potwierdzają to częściowo, gdyż rzeczywiście, podczas ogrzewania, przy temperaturze kąpieli wynoszącej 180—190°, następowało zawsze pobudzenie, lecz w tym wypadku miało ono charakter wybuchowy, zaś temperatura samego tetrylu była wówczas zawsze, czasami bardzo znacznie, wyższą, niż temperatura kąpieli.

Na rysunku 12 mamy trzy krzywe przedstawiające wzrosty temperatury w tetrylu ogrzewanym powyżej 130° C. Widzimy, że bardzo prędko temperatura związku wybuchowego staje się wyższą, niż temperatura kąpieli i wówczas następują drobne, lecz bardzo szybkie drgania temperatury, są one trudnouchwytne, odczuwa je jednakże wskazówka galwanometru. Na wykresie oznaczyliśmy te drgania linją ząbkowaną. Równocześnie, począwszy mniejwięcej od temperatury 150°, w probówce rozpoczął się proces szybkiego rozkładu czteronitrometyloaniliny, gdyż probówka zaczyna wypełniać się dwutlenkiem azotu, przy ok. 170° jest ona już cała wypełniona tym czerwonobrunatnym gazem. Zawartość probówki zaczyna cokolwiek się burzyć i za chwilę następuje pobudzenie, słaby wybuch. Żadne większe wahania temperatury w tym wypadku pobudzenia nie zapowiadają i nie poprzedzają, temperatura pobudzenia jest temperaturą maksymalną, jaką tetryl wytrzymał.

---

[1]) Spreng u. Zündstoffe, str. 276.

Czasami, przy powolnem nagrzewaniu tetrylu, pobudzenie miewa inny charakter, szybkiego rozkładu bez płomieni i bez zwęglenia. Przy szybkiem



Rys. 12.

nagrzewaniu, 15—20° na minutę, pobudzenie jest gwałtowne i rozkład zupełny.

W tablicy VIII mamy zestawione wyniki otrzymane przy ogrzewaniu tetrylu.

TABLICA VIII.

	czas	temp. kąpieli	temp. tetrylu
1.	18 *min.* 26 *sek.*	189°	202°
2.	5 „ 52 „	182°	232°
3.	5 „ 16 „	184°	214°

W tablicy IX mamy podane temperatury pobudzenia tetrylu otrzymane przez nagłe ogrzanie, zanurzanie do kąpieli ogrzanej albo do 195—205°, albo 215—225°.

TABLICA IX.

	t_k	czas	t_t
1.	195—205°	2 *min.* 4 *sek.*	226°
2.	„	1 „ 30 „	223°
3.	„	1 „ 26 „	213°
4.	„	1 „ 7 „	211°
5.	215 – 225°	0 „ 36 „	209°
6.	„	0 „ 22 „	208°

Z oznaczeń tych widzimy, że tetryl zanurzony do kąpieli ogrzanej do 195—205°, pobudza się w ciągu 1—2 minut, temperatura jego zaś jest tem wyższa, im dłuższy czas upłynął pomiędzy zanurzeniem i pobudzeniem. Świadczy to o egzotermicznym procesie rozkładu, który podwyższa temperaturę tetrylu. Zanurzony do kąpieli ogrzanej do 215—225° tetryl pobudza się przy niższej temperaturze, tutaj proces rozkładu nie jest widocznie tak daleko posunięty jak poprzednio, gdyż czas nagrzewania jest znacznie krótszy.

Zakończenie. Z naszych doświadczeń wpływa fakt, że oznaczenia temperatury pobudzenia pewnych materjałów wybuchowych w sposób zalecany przez oficjalne przepisy (np. przepisy kolejowe odnoszące się do przewozu materjałów wybuchowych), nie dają właściwego obrazu z następujących powodów: Temperatura kąpieli w której ogrzewamy ciało wybuchowe odbiega zwykle od temperatury tego ciała, gdyż jest ono w stanie rozkładu. W badanych przez nas nitrozwiązkach aromatycznych stwierdziliśmy podczas ogrzewania do wyższych temperatur wyraźne, silnie egzotermiczne procesy rozkładu, podobnie jak to stwierdzili W. O. Snelling i C. G. Storm[1]) dla nitrogliceryny.

Taki proces rozkładowy podnosi temperaturę ciała wybuchowego wyżej, niż wynosi w danej chwili temperatura kąpieli ogrzewającej, tak, że ciało wybuchowe nie czerpie ciepła z tej kąpieli, natomiast odbywa się wymiana ciepła wręcz odwrotna.

Z powyższego powodu, podczas ogrzewania trójnitrotoluenu i trójnitrofenolu stwierdziliśmy przed pobudzeniem, w takich właśnie chwilach, kiedy temperatura ciała wybuchowego przewyższyła temperaturę kąpieli, gwałtowne skoki temperatury związku wybuchowego. Skoki te i wahania są spowodowane przez rozkład poszczególnych cząsteczek ciała wybuchowego, lecz ponieważ temperatura jego jest wyższa niż temperatura kąpieli ogrzewającej, nie pobiera ono ciepła z kąpieli, źródłem ciepła jest wtedy wyłącznie ciepło reakcji rozkładu. Stąd pochodzą szybkie zmiany temperatury ciała wybucho-

[1]) loc. cit.

wego w tym okresie. Dla czteronitrometyloaniliny takiego zjawiska nie stwierdziliśmy, wahania temperatury są bardzo drobne i niewyraźne.

Podczas ogrzewania trójnitrotoluenu i trójnitrofenolu związek wybuchowy osiąga pewną temperaturę maksymalną, wyższą niż temperatura kąpieli w danej chwili, lecz wkrótce temperatura maksymalna, z powodów wyżej wspomnianych, opada. Wtedy zwykle następuje pobudzenie ciała wybuchowego, przy pewnej temperaturze niższej od temperatury maksymalnej. Nie mogliśmy stwierdzić aby wysokość tej temperatury była mniej więcej stałą, poszczególne oznaczenia odbiegają od siebie bardzo daleko. Dla czteronitrometyloaniliny tego zjawiska również nie stwierdziliśmy.

Dużo lepsze wyniki otrzymać można przez określenie temperatury pobudzenia nitrozwiązków aromatycznych w sposób, który nazwaliśmy „nagłe ogrzanie". Polega on na zanurzeniu probówki ze związkiem wybuchowym do kąpieli zawczasu ogrzanej do temperatury odpowiednio wysokiej. Ten sposób oznaczenia temperatury pobudzania daje zgodne i dobre wyniki, gdyż uboczne wpływy wynikające z reakcji rozkładu związku wybuchowego są nieznaczne ze względu na krótki czas ogrzewania. Tak otrzymane temperatury pobudzenia nitrozwiązków aromatycznych są wyższe od uzyskanych w aparacie Horsley'a. Zasadniczym postulatem jest ustalenie temperatury, do jakiej należy ogrzać kąpiel ze stopu Wooda lub oleju, w celu dokonania określenia tamperatury pobudzenia przez „nagłe ogrzanie".

Warszawa. Oficerska Szkoła Inżynierji. Instytut Badań Inżynierji.

ZE SPRAWOZDAŃ POLSKIEJ AKADEMJI UMIEJĘTNOŚCI.

Na posiedzeniu Wydziału matematyczno-przyrodniczego w dniu 3. 10. 1927. K. Zakrzewski przedstawia pracę własną p. t.: *„O załamaniu i absorbcji fal elektrycznych w elektrolitach.* Część I.

Po krótkim przeglądzie badań dotychczasowych, dotyczących kwestji wymienionej w tytule, autor opisuje przyrządy, których używał celem wytwarzania fal o długości 23 *cm*, tudzież pomiaru ich natężenia. Przy pomocy tych przyrządów autor zmierzył współczynniki ekstynkcji czystej wody oraz roztworów wodnych chlorku sodowego o zawartości 0·3, 3, 4, 6% soli. Zmierzono również współczynniki załamania czystej wody i roztworu 0·3%, znajdując w obu przypadkach w znacznem przybliżeniu normalną wartość 9. Na podstawie pomiarów zdolności odbicia 3% roztworu, wykonanych przez Pfannenberga, autor stwierdza, że współczynnik załamania tego roztworu równa się liczbie 6·8 i zestawia wreszcie wyniki swych pomiarów z klasyczną teorją t. zw. półprzewodników, zbudowaną przez Maxwella. Wyniki nie zgadzają się dokładnie z teorją. Niezgodność ta wymaga potwierdzenia, z powodu, iż dokładność, którą zdołano osiągnąć w pomiarach nie była, być może, dostateczna dla sprawdzenia równań wspomnianej teorji.

Na tymże posiedzeniu Czł. St. Pieńkowski przedstawia pracę p. A. Jabłońskiego p. t.: *„O widmie fluorescencji i absorbcji par kadmu"*.

Autor badał widmo fluorescencji i absorbcji aż do końca nadfioletu kwarcowego, oraz

ewentualny związek pomiędzy różnemi typami fluorescencji. Metoda polegała na badaniu widm pary kadmu, naświetlonej światłem skondensowanych iskier. Autor wykrył nowe, względnie wąskie, pasmo pochłaniania w pobliżu 2000 Å, jak również nowe pasmo fluorescencji w obszarze od 2100 Å do 2144 Å. Występuje ono w temperaturach od 500° do 800° i posiada niesymetryczny rozkład natężeń, jak wykazały pomiary mikrofotometryczne.

Jednocześnie z nowem pasmem we fluorescencji występuje między innemi również fluorescencja prążkowa, a więc trójka prążków widzialnych i prążek rezonansowy. Autor wykazał, iż obszar wzbudzenia trójki 5806, 4800 i 4678 Å, znanej już z badań Kapuścińskiego i Powera, znajduje się w nowowykrytem paśmie pochłaniania. Fale krótsze wzbudzają jednakże silniej trójkę widzialną, natomiast fale dłuższe nowowykryte pasmo fluorescencji. Analogiczne zjawisko zachodzi przy wzroście temperatury: energja prążków wzrasta znaczniej niż energja pasma fluorescencji.

Autor wykazał również, iż prążek rezonansowy występuje zawsze wraz z wyżej wymienioną trójką widzialną, nie jest on natomiast związany z fluorescencją pasmową, w której widmie, wzbudzonem jednobarwnemi wiązkami, nie dostrzegamy śladów prążka rezonansowego.

Analizując możliwe wyjaśnienia emisji nowego pasma, autor dochodzi do wniosku, iż najlepiej odpowiada rzeczywistości hypoteza t. zw. cząstek przelotowych.

Na tymże posiedzeniu Czł. St. Pieńkowski przedstawia rozprawę p. J. Starkiewicza p. t.: *„O fotoluminescencji roztworów eskuliny w niskich temperaturach“*.

Badania nad fotoluminescencją roztworów licznych ciał organicznych stwierdziły występowanie długotrwałej fosforescencji w miarę zwiększania sięl epkości roztworu fluoryzującego, bądź gdy temperatura obniża się (fosforescencja progresywna), bądź gdy dodajemy do roztworu ciała obce, jak żelatyna, kollodjum itp. Z danych dostarczonych przez te badania, nie można było rozstrzygnąć czy przedłużenie czasu świecenia zachodzi w sposób ciągły w miarę zwiększania się lepkości roztworu, t. zn. czy występująca fosforescencja jest wynikiem stopniowej ewolucji fluorescencji.

W pracy niniejszej autor badał zmiany, zachodzące w budowie widma fotoluminescencji roztworów glicerynowych eskuliny w temperaturach: zwykłej mieszaniny chłodzącej lodu z solą (— 12° *C*), mieszaniny stałego CO_2 i eteru (— 80° *C*) oraz ciekłego powietrza (— 180° *C*). Zastosowanie roztworów glicerynowych miało na celu uniknięcie wszelkich zmian nagłych jak zamarzania, krystalizacji), zachodzących przy obniżaniu temperatury. Do fotografowania widm fosforescencji zastosowano specjalny fosforoskop.

Otrzymane fotografje widm fluorescencji okazały, że przy obniżeniu temperatury roztworu od normalnej do — 80° *C*, pasmo fluorescencji przesuwa się ku falom krótkim; maximum pasma przesuwa się o 20 mμ. Natomiast pasmo ukazującej się już przy tej temperaturze słabej fosforescencji rozciąga się w bardziej długofalowej dziedzinie widma, nie pokrywając się z pasmem współistniejącej fluorescencji. Pasmo fosforescencji rozciąga się od λ 500 mμ do 590 mμ, maximum zaś natężenia znajduje się w pobliżu 560 mμ. W ten sposób można stwierdzić, że widmo fosforescencji ukazuje się niezależnie od widma fluorescencji. Przy obniżeniu temperatury do — 180° *C* natężenie fosforescencji staje się bardzo znaczne, a jej widmo zmienia zupełnie swój charakter. Fotografje widma okazują kilka pasm zamazanych, położonych w przybliżenie regularnych odstępach. Nie można było stwierdzić, czy widmo tej fosforescencji jest wynikiem ewolucji widma fosforescencji, pojawiającej się już przy — 80° *C*, czy też występują tutaj dwa rodzaje fosforencji: *a)* widocznej już przy — 80° *C*, której widmo składa się z jednego pasma ciągłego, oraz *b)* występującej przy temperaturze — 180° *C*, o widmie złożonem z kilku pasm. W każdym razie zmiany widma fosforescencji mają charakter zupełnie odrębny i nie są związane z ewolucją widma fluorescencji.

Z przytoczonych danych autor wnioskuje, że w badanym przypadku fosforescencja pojawia się niezależnie od fluorescencji i nie może być uważana za wynikającą z ciągłej ewo-

lucji fluorescencji. Ten punkt widzenia jest poparty stwierdzeniem faktu, iż wraz ze względnie długotrwałą fosforescencją (kilka sekund) współistnieje zjawisko fluorescencji, którego czas świecenia jest, w porównaniu do powyższego, niesłychanie krótki (10^{-9} sek.

Na tymże posiedzeniu Czł. K. Dziewoński przedstawia swą pracę z p. A. Loewenhofem p. t.: *„O połączeniach typu kwasu 2-naftolo-1-sulfonowego"*.

Działaniem czynników sulfonujących na β-naftol w niskiej temperaturze otrzymuje się kwas 2-naftolo-1-sulfonowy, związek wyróżniający się od innych izomerycznych z nim kwasów naftolosulfonowybh nietrwałością i łatwością odczepiania grupy sulfonowej. Badając porównawczo zachowanie β-naftolu, kwasu β-hydroksy-β-naftoesowego i jego anilidu, oraz ich pochodnych acetylowych, przy działaniu kwasem chlorosulfonowym w obecności nitrobenzolu i w niskiej temperaturze, autorzy stwierdzili u wszystkich tych ciał jednaki przebieg reakcj, sulfonowania, tj. połączony z powstawaniem kwasów z aktywną grupą sulfonową w położeniu α_1 ich układu drobinowego. Obecność więc pewnych grup atomowych o charakterze kwaśnym, wprowadzonych w rdzeń naftalinowy β-naftolu w miejsce atomu wodoru grupy hydroksylowej lub w położenie β (sąsiednie) nie zmniejsza bynajmniej właściwej temu połączeniu zdolności przyłączania grupy sulfonowej w położeniu α, sąsiedniem grupie hydroksylowej, wpływa nawet przyspieszająco na przebieg tej reakcji.

Charakter chemiczny połączeń, otrzymanych w ten sposób, jak np. kwasu 1-sulfo-2-hydroksy-3-naftoesowego i jego anilidu, zbadano bliżej na podstawie reakcyj utleniania (do kwasu ftalowego), procesów ich bromowania, nitrowania, zachowania się względem kwasu azotowego, reakcyj stopu alkalicznego i sprzęgania z solami dwuazonowemi. Stwierdzono, że grupa sulfonowa, zawarta w nich, da się łatwo zastąpić innemi podstawnikami, jak np. bromem, grupą nitrową, nitrozową lub resztą dwuazową i że grupa ta ulega łatwo odczepieniu działaniem wody i kwasów mineralnych lub alkalij na gorąco.

Związki 1-sulfonowe pochodne kwasu 2-hydroksy-3-naftoesowego i jego anilidu odznaczają się stosunkowo większą trwałością i trudniejszą rozpuszczalnością w wodzie niż ich substancja macierzysta: kwas 2-naftolo-1-sulfonowy. Udało się też wyosobnić je i scharakteryzować bliżej jako ciała krystaliczne w stanie wolnym.

Oprócz wspomnianych kwasów jednosulfonowych zbadano w pracy tej również połączenia dwusulfonowe, produkty dalszego ich sulfonowania w temperaturze nieco wyższej zapomocą kwasu chlorosulfonowego, przyczem stwierdzono, że przy dalszem sulfonowaniu w warunkach wskazanych druga grupa sulfonowa wstępuje w położenie 6 układu β-naftolu. Połączenia, tworzące się, przedstawiają pochodne typu kwasu 2-naftolo-1-6-dwusulfonowego np.

$$\underset{2.\quad 3}{C_{10}H_6(OH).\,COOH} \longrightarrow \underset{2.\quad 3.\qquad 1.}{C_{10}H_5(OH)(COOH).\,SO_3H} \longrightarrow \underset{2.\quad 3.\qquad 1.6.}{C_{10}H_4(OH)(COOH)(SO_3H)_2}.$$

Budowę drobinową kwasów sulfonowych, otrzymanych na drodze sulfowania metodą wyżej podaną, zbadano na podstawie ich zachowania, przy reakcji stopu alkalicznego. Grupa sulfonowa, tkwiąca w położeniu 1 ich rdzenia naftalinowego, ulega mianowicie przy tym procesie odczepieniu, w przeciwieństwie do zawartej w położeniu 6, którą podstawia grupa wodorotlenowa.

$$\underset{2.\quad 3.\qquad 1.6.}{C_{10}H_4(OH)(COOH)(SO_3H)_2} \longrightarrow \underset{2.6.\ 3.}{C_{10}H_5(OH)_2COOH}.$$

KSIĄŻKI NADESŁANE DO REDAKCJI.

VII Sprawozdanie, z działalności za rok 1927, *Związku Przemysłu Chemicznego Rzeczypospolitej Polskiej.* Warszawa 1928, str. 48, 4°. Zawiera: 1, Władze Związku P. Ch. Rz. P., — 2, Listę Przedsiębiorstw wchodzących w skład Z. P. Ch. Rz. P. (93 przedsiębiorstwa),

3, Skorowidz artykułów wytwarzanych przez fabryki wchodzące w skład Z. P. Ch. Rz. P.,
4, Sprawozdanie z działalności Z. P. Ch. Rz. P. za rok 1927.

Władysław Vorbrodt. *Doświadczenia polowe z fosforytami krajowemi. I. Doświadczenia wiosenne z r. 1927.* Kraków 1928, nakładem Komisji fosforytowej Związku Rolniczych Zakładów doświadczalnych Rz. P. stron 70; 8°. Zawiera opis i wyniki doświadczeń polowych zebrane w 28 tabelach.

Dr. Kazimierz Celichowski. *Doświadczenia z rzadkim siewem przy wzmożonem nawożeniu.* Poznań 1928, nakładem Centralnego biura porad rolnych fabryk nawozów sztucznych w Warszawie, str. 16; 16°.

Dr. K. Celichowski i Ant. Adamek. *Doświadczenia polowe z nitrofosem oraz mieszankami fosforytów z nawozami azotowemi.* Poznań 1928, nakładem Centralnego biura porad rolnych Fabryk nawozów sztucznych w Warszawie, str. 24. 16°.

Dr. K. Celichowski. *Doświadczenia z nawozami pomocniczemi azotowemi, fosforowemi i potasowemi w Wielkopolsce,* w roku 1924/25 i 1925/26. Poznań 1928, nakładem Pomorskiej drukarni rolniczej Ski Akc. w Toruniu, str. 84. 8°. Zawiera: Doświadczenia azotowe z azotniakiem w roku 1924/25 i 1925/26. Doświadczenia z pogłównem nawożeniem nawozami azotowemi na wiosnę (r. 1926). Doświadczenia z azotniakiem pod oziminy, przeprowadzone na terenie b. Kongresówki. Doświadczenia porównawcze z solami potasowemi z Kałusza i kainitem ze Stebnika (r. 1925/26). Doświadczenia nad potrzebami pokarmowemi gleb, oraz z podwyższeniem dawki kwasu fosforowego pod buraki (1925). Doświadczenia nad potrzebami nawozowemi oraz z podwyższeniem dawek soli potasowych pod ziemniaki (1925).

DZIAŁ SPRAWOZDAWCZY.

3. TECHNOLOGJA PALIWA I GAZOWNICTWO.

O przemianie metanu w wodór i tlenek węgla. — F. FISCHER i H. TROPSCH. — *Brennstoff-Chem. 9, 39—46 (1928).*

Przetwarzanie gazów zawierających metan na mieszaniny wodoru i tlenku węgla jest zagadnieniem ważnem, ponieważ mieszaniny takie służą do syntezy węglowodorów lub związków tlenowych, jak metanol i syntol, a po utlenieniu CO parą wodną na CO_2 dają wodór odpowiedni do syntezy amonjaku. Autorzy zestawiają dotychczas wykonane prace i patenty z tej dziedziny, poczem przechodzą do omówienia doświadczeń własnych. Dotyczyły one wypróbowania szeregu katalizatorów nadających się do przemian metanu i kwasu węglowego, względnie metanu i pary wodnej na wodór i tlenek węgla. Mniej interesowali się autorzy możliwością uzyskania kwasu węglowego obok wodoru. Wypróbowano działanie 20 katalizatorów przyspieszających reakcje między metanem a kwasem węglowym w kierunku tworzenia tlenku węgla i wodoru. Stwierdzono, że miedź, żelazo, molibden i wolfram, nie działają katalitycznie lub działają słabo. Wbrew notatkom w literaturze, kobalt jest równie czynny jak nikiel. Przekonano się, że dodatek tlenku glinu do kontaktów kobaltowych i niklowych wzmaga ich działalność. Najlepsze katalizatory wypróbowano w celu przemiany gazów koksownianych zmieszanych z kwasem węglowym, względnie z parą wodną. Z mieszaniny z kwasem węglowym w stosunku 1 : 5 uzyskano tlenek węgla i wodór w stosunku 3 : 5. Z mieszaniny z parą wodną otrzymano mieszaninę gazów wykazującą stosunek tlenku węgla i wodoru 1 : 4,

bardzo dobrze nadającą się do syntezy benzyn. Zbadano również działanie pary wodnej na gaz koksowniany przy przepędzaniu ponad rozżarzonym koksem przy 1000°. Przy dużym nadmiarze pary wodnej nie osiągnięto całkowitego rozkładu metanu. Wyniki doświadczeń zestawiono w 9 tabelach. *J. D.*

Pochodzenie fuzainy. — E. STACH. — *Fuel 6, 403—410 (1927).*

Metodę preparowania węgli k. w celu badania pod mikroskopem w świetle odbitem można ulepszyć i uprościć, zarzucając wytrawianie wypolerowanej powierzchni, a stosując polerowanie wypukłe (reliefowe) glinką, przez co odsłania się strukturę. Na powierzchni tak spreparowanej, struktura fuzainy jest widoczna bardzo wyraźnie. Obserwowano fuzainę w różnych stanach zachowania, jako też przejście z fuzainy do witrainy. Chcąc wytłumaczyć tworzenie się przeważnej części fuzainy musi się odrzucić teorję pożaru lasów. Z jej delikatnego rozdrobnienia i z różnych stanów konserwacji wnioskujemy, że powstała ona z drzewa przesiąkniętego substancjami humusowemi, które polegało odmiennemu procesowi przewęglenia, niż substancja drzewna, która przemieniła się w witrainę. Do rozprawy dołączono 7 doskonałych fotografij szlifów mikroskopowych. Na końcu wykaz literatury. *J. D.*

Zawartość żywic i ich wpływ na własności węgli kam. — C. COCKRAM i R. V. WHEELER. — *Fuel 6, 425—428 (1927).*

Z części witrainowej bitumicznych węgli k. z Hamstead wydzielono żywice przez ostrożne utlenianie materjału powietrzem o 150° i wodą utlenioną i przez wielokrotne wytrawianie ługiem w celu usunięcia substancyj humusowych. W pozostałości znaleziono mikroskopowe pałeczki żółtawej barwy, które rozpoznano jako żywice. Półpłynny, ciemnożółty ekstrakt chloroformowy miał skład; 80,6% *O* i 10,3% *H*. W innej części próby udało się stwierdzić zapomocą wytrawiania kwasem chromowym i siarkowym, że pałeczki te są w witrainie ułożone tak samo jak w pierwotnej tkance roślinnej. W klarainie innych węgli kam. (Soleth-Yorkshire) również znaleziono żywice. Stwierdzono, że łatwiej rozpuszczalne części żywic znajdują się w α-produktach, wydzielonych z węgla k. przez ekstrakcję pirydyną i chloroformem. Zawartość żywic w węglu k. powoduje zwiększanie się części lotnej, natomiast prawdopodobnie zmniejsza jego zdolność spiekania się. Rozprawę uzupełniają 4 mikroskopowe zdjęcia (× 150) i 12 tabel. *J. D.*

4. TECHNOLOGJA BITUMINU NAFTOWEGO.

Ulepszenie w dziedzinie otrzymywania benzyn krakowych. — SALMONY. — *Erdöl u. Teer. 91—95 (1928).*

Jedną z największych wad dotychczas stosowanych metod krakowania jest nierównomierne ogrzewanie ścian kotłów względnie rur, w których krakuje się materjał surowy. Na ścianach, mających bezpośrednią styczność z ogniem, następuje zbyt energiczne przegrzewanie oleju, co pogarsza jakość otrzymanej benzyny i powoduje szybkie osadzanie się koksu. Koks ten musi się co kilka dni usuwać, gdyż izoluje on kocioł od wewnątrz i zwiększa użycie paliwa; ruch istalacji musi być więc przerywany co kilka dni.

Błąd ten stara się usunąć Blümner (P. niem. 338864, 1922) przez użycie wewnątrz krakowego autoklawu płynnego ołowiu, jako pośrednika w przenoszeniu ciepła, potrzebnego do krakowania. Schematycznie kraking odbywa się w następujący sposób:

Olej, przeznaczony do reakcji, przepływa przez wymiennik ciepła, gdzie ogrzewa się do 100^0 olejem niezużytym w reakcji. Następnie pompy tłoczą go pod ciśnieniem 35—40 *atm* do podgrzewaczy, gdzie gazami spalinowemi ogrzewa się do $250—300^0$, i wreszcie do autoklawów. Ciecz spada tam na powierzchnię stopionego ołowiu, nie stykając się bezpośrednio z dnem autoklawu. Pierścienie Raschiga, zanurzone w ołowiu, ułatwiają ogrzewanie oleju do 450^0. Stąd olej przepływa do kotłów rozkładowych, nieopalanych, lecz dobrze izolowanych, gdzie proces krakowania dobiega do końca, a następnie przez wentyle ekspansyjne do zbiornika (Spitzblase), utrzymywanego gazami spalinowymi w temp. 300^0. Ciężkie oleje i smoły, oddzielone tutaj, odpuszcza się, reszta przechodzi do chłodnika powietrznego. Skondensowany w chłodniku olej wraca do reakcji, pary zaś benzynowe biegną do kolumny rektyfikacyjnej z deflegmatorem. Gaz po wykropleniu benzyny zawiera jeszcze 50—100 g/m^3 bardzo lekkiej gazoliny, którą można wydostać węglem aktywnym. Gaz zbiera się w gazometrze, skąd czerpie się go do opalania autoklawów.

Zależnie od surowca, otrzymuje się wydajność aż do 80% surowej benzyny krakowej. Najlepszy wynik z destylatów ropnych lub z samych rop parafinowych, gorsze wyniki daje smoła z węgla brunatnego.

Odpowiednio do większej wydajności benzyny, dostaje się mniej gazu i naodwrót, jak widać z poniższego zestawienia:

	I	II	III
wydatek czystej benzyny	70%	50—60%	35—50%
pozostałość (smoły, ciężkiego oleju)	20%	32—24%	40—25%
gazu	7%	12—10%	25—12%
strat	3%	6%	10—13%

(I — oleje parafinowe, ubogie w asfalt; II — oleje bogate w asfalt, jak Texas, Ohio; III — smoła generatorowa z węgla brunatnego, smoła pierwotna, ciężkie oleje).

Nadmienić należy, że benzynę otrzymaną można rozdzielić na około 30% benzyny ciężkiej i około 70% benzyny samochodowej. Ostatnia, podobna naogół do analogicznej benzyny z ropy, posiada tą zaletę, że zawiera więcej węglowodorów aromatycznych i nienasyconych, ma mniejszą zdolność eksplozyjną i daje spokojniejszy bieg motorów. Ciężkie pozostałości po krakowaniu, mogą służyć jeszcze jako surowce do wyrobu smarów.

Opłacać się może instalacja, przerabiająca 20—30 tonn surowca dziennie. Rentowność urządzenia przy przeróbce 50 tonn dziennie surowca:

	lekka ropa lub destylaty	najlepsza smoła węgl.	gorsze smoły węgl.
cena 100 *kg* surowca	15 *Mk*	10 *Mk*	6 *Mk*
„ 50 tonn „	7500 „	5000 „	3000 „
robocizna i materjały	1120 „	970 „	970 „
amortyzacja i procent od kapitału	420 „	420 „	420 „
popęd mechaniczny	150 „	150 „	150 „
wydatki nieprzewidziane	110 „	60 „	60 „
	9300 *Mk*	6600 *Mk*	4600 *Mk*

Zysk na dobę przy przeróbce lekkiej ropy lub destylatu:

45%	benzyny samoch.	t. j.	22,5 tonn	po	300 *Mk*	6750·— *Mk*
10%	„ ciężkiej	t. j.	5,0 „	„	250 „	1250·— „
5%	„	t. j.	2,5 „	„	200 „	500·— „
30%	ciężkich olejów	t. j.	15,0 „	„	150 „	2250·— „
						10750·— *Mk*

Wobec wciąż wzrastającego zużycia benzyny (1,5 mil. tonn w 1905, do 35 mil. tonn w 1925) benzyny krakowe mają coraz większą łatwość zbytu — metoda Blümnera posiada zaś tą wyższość nad innemi sposobami krakowania, że daje lepszą benzynę i większą wydajność, pozwala na ruch dłuższy i dowolność w wyborze surowca.

L. H.

9. TECHNOLOGJA BARWNIKÓW I WIELKIEGO PRZEMYSŁU ORGANICZNEGO.

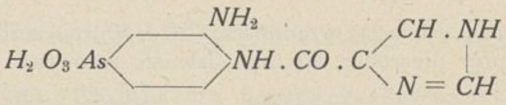
POSTĘPY W CHEMJI ZWIĄZKÓW LECZNICZYCH ARSENU OD 1925 R.

Związki aromatyczne arsenu zostały wprowadzone przeciwko chorobom wywołanym przez pierwotniaki (protozoa) jak: syfilis, dur powrotny, trypanosomiasis, biegunka pełzakowa, framboesia i t. p.

W pracach nad nowemi związkami tego rodzaju, zaznaczają się następujące kierunki: — I acylowanie i tworzenie pochodnych mocznika z kwasu atoksylowego i jego pochodnych oraz z odpowiednich arsenobenzoli, — II wprowadzanie arsenu do alkaloidów i innych związków z azotem heterocyklicznym, — III tworzenie barwników azowych z kwasu atoksylowego i — IV próby nad trwałym salwarsanem.

I. H. King i współpracownicy otrzymali szereg pochodnych 3-amino-benzoilo-arsanilowego kwasu [1]). Trwałe własności lecznicze posiadały preparaty z grupami $-OCH_3$ i $-Cl$, gorsze z $-OC_2H_5$, $-OH$, $-CH_3$ w para-pozycji do grupy karbonilowej. Najlepsze okazały się pochodne 3-amino-p-arsanilowego kwasu [2]). Z kwasów o-i p-oksy-m-arsanilowych tylko amino-anizoilowe pochodne okazały trwałe własności lecznicze [3]). Do wyjaśnienia mechanizmu terapeutycznego działania przyczyniły się kwasy sulfonilo-arsanilowe i odpowiednie arseno-związki i tlenki, ale w lecznictwie dały ujemne rezultaty [4]).

Balaban i King otrzymali kilka glioksalinowych pochodnych, z których



posiada lepsze i silniejsze własności lecznicze, niż kwas 3-amino-4-metoksy(-chloro)-benzoilo-3-amino-p-arsanilowy [5]).

---

1) Ann. Repts. Soc. Chem. Ind. **9**. 570 (1924); J. Chem. Soc. **127**. 2632 (1925); Ann. Repts. Soc. Chem. Ind **10**. 562. (1925).
2) J. Chem. Soc. **127**. 2701 (1925); Ann. Repts. Soc. Chem. Ind. **10**. 562. (1925).
3) J. Chem. Soc. **129**. 817 (1926); Ann. Repts. Soc. Chem. Ind. **11**. 609. (1926).
4) Ann. Repts. Soc. Chem. Ind. **10**. 608. (1925).
5) J. Chem. Soc. **127**. 2701 (1925); Ann. Repts. Soc. Chem. Ind. **10**. 562. (1925).

Fabryka Meister, Lucuis i Brüning opatentowała otrzymywanie pochodnej rtęciowej w ubocznym łańcuchu kwasu 3-acetylo-amino-4-allylooksyfenilo-arsinowego, której sól sodowa jest łatwo rozpuszczalna w wodzie [1]).

Opatentowano szereg N-acylowych pochodnych (rodniki tłuszczowe) kwasów 4-amino-3-oksy- i 4-oksy-3-aminofenylo-arsinowych [2]) i odpowiednich soli (NH_3 [3]), *Bi* [4]) i tlenków arsinowych [5]).

Otrzymano symetryczny mocznik z kwasu 3-amino-4-oksy-fenilo-arsinowego [6]) i szereg typu:

$$CO\ (NH\ Ar^1\ CONH\ Ar^2\ AsO_3H_2)_2$$ [7])

z m-arsanilowego kwasu, oraz uretany:

$$ROCO\ NH\ Ar\ AsO_3H_2$$

$$Cl\ CH_2\ CH_2\ CO_2NH\ C_6H_4\ AsO_3H_2$$

$$\underline{CH_2\ CH_2\ CO_2N}\ C_6H_4\ AsO_3H_2$$

$$HOCH_2\ CH_2\ CO_2NH\ C_6H_4\ AsO_3H_2$$ [8])

II. Spokrewnione z temi związkami benzooksazolony pochodne arseno-benzolu są mniej toksyczne, trwalsze niż salwarsan i posiadają większą wartość leczniczą [9]).

W związku z tem pojawił się w literaturze patentowej szereg metod otrzymywania arsenowych pochodnych benzooksazolonu.

Arseno-bis-benzooksazolony przez działanie fosgenu na o-amino-oksy-arsenobenzole [10]).

Kwas benzooksazolono-5-arsinowy z kwasu 3-osky-arsanilowego [11]), lub lepiej przez nitrację, redukcję i reakcję Bart-Schmidt'a z benzooksazolonu [12]), przyczem łatwo przejść do wspomnianego kwasu 3-oksy-arsanilowego [13]), który trudno otrzymać innym sposobem.

Wreszcie otrzymano tlenki benzooksozolono-5- i 6-arsinowe. Zdawały się one zdatne do użytku *per os*, bądź przez wcieranie [14]), lecz okazały się za bardzo trujące [15]).

Kolle, Bauer i Leupold badali kwasy imino-azolonoarsinowe i stwierdzili, że najsilniejsze własności lecznicze posiada kwas 1-metylo-benzimino-azolono-5-arsinowy. Zastąpienie grupy $-CH_3$ przez benzylową wpływa na pogorszenie produktu, pomimo, że grupa ta w innych warunkach powoduje spadek toksyczności [16]).

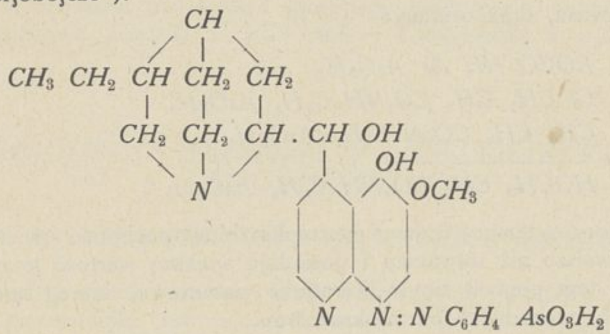
---

[1]) P. niem. 423031; Chem. Zentr. 1926. I. 1715.
[2]) P. ang. 230487; Chem. Zentr. 1926. II. 1193; 1927. II. 867.
[3]) P. ang. 264797; P. franc. 621708; Chem. Zentr. 1927 II. 977.
[4]) P. fran. 609146; Chem. Zentr. 1927. II. 1898.
[5]) P. ang. 254086; P. am. 1622271; Chem. Zentr. 1927. II. 866; 1621. P. fran. 606238; Chem. Zentr. 1927. II. 1898.
[6]) P. am. 1616144.
[7]) J. Am. Chem. Soc. **47**. 1128—34; Chem. Zentr. 1925. II. 283.
[8]) P. kanad. 254983; P. ang. 255971 Chem. Zentr. 1925. I. 1704; 1927. I. 1744.
[9]) Ann. Repts. Soc. Chem. Ind. **10**. 563. (1925).
[10]) Chem. Zentr. 1926. II. 1335; P. ang. 239951.
[11]) Chem. Zentr. 1925. II. 616; P. ang. 214628.
[12]) P. ang. 240969; P. ang. 261133; P. niem 440802; Chem. Zentr. 1927. I. 2013; II. 1898.
[13]) P ang. 240968; Chem. Zentr. 1926 II. 1697.
[14]) P am. 1635167; P. ang. 257361; P. niem. 441464; Chem. Zentr. 1927. I. 2137; II. 2229.
[15]) Ann. Repts Soc. Chem. Ind. **11**. 609. (1926)
[16]) P. ang. 256243; Chem. Zentr. 1927. II. 1080; 1898; Ann. Repst. Soc. Chem. Ind. **11**. 608. (1926).

Z innych heterocyklicznych otrzymano pochodne pyrrolu[1]) przez bezpośrednie arsenowanie, chlorowcowe pochodne kwasu tiofeno-2-arsinowego i zredukowano je do odpowiednich arseno-związków[2]) i kwas 5-amino-1-fenylo-benzotiazolo-4′ arsinowy, prawdopodobnie o własnościach bakterjobójczych (trypanosoma), nie dający ubocznych reakcyj w organiźmie[3]).

Przypuszczano, że pochodne arsenowe alkaloidów grupy chininy dadzą pomyślne rezultaty przy leczeniu malarji, lecz dotychczas niema dodatnich wyników.

Otrzymano kwas dwuhydrokupreino-5-azobenzolo-p-arsinowy[4]) i kwasy dwuhydrochinino-5-amino i 5-oksy-8-azobenzolo-p-arsinowe, przyczem ostatni posiada własności bakterjobójcze[5]).



Pewną nadzieję wzbudzają związki otrzymane z trójchlorku arsenu i trójjodków arsenu i antymonu z alkaloidami grupy chininy. Nie posiadają one jonowego arsenu (antymonu), są łatwo rozpuszczalne w wodzie, nadają się do zastrzyków dożylnych i wśródmięśniowych i mają częściowe własności bakterjobójcze[6]).

Reakcja Bart-Schmidt'a, zastosowana do amino-pochodnych szeregu pirydyny, chinoliny i izochinoliny nie dała rezultatów[7]).

E. Scheller[8]) do otrzymywania aromatycznych i heterocyklicznych kwasów arsinowych wprowadził ciekawą zmianę w modyfikacji Mouneyrat'a[9]) reakcji Bart-Schmidt'a. Aminę rozpuszcza w kwasie octowym lodowatym, alkoholu metylowym lub czworochlorku węgla, dodaje trójchlorku arsenu i *CuCl* jako katalizatora i dwuazuje 35—40% $NaNO_2$, sączy, odpędza rozpuszczalnik i pozostałość ogrzewa z wodą. Azot się wydziela i wypada kwas arsinowy.

Heterocykliczne kwasy arsinowe, jeśli same okażą się niezdatne do użytku, posłużą jako półprodukty do otrzymywania czystych, bądź mieszanych heterocyklicznych, heterocykliczno-aromatycznych i heterocykliczno-alifatycznych arseno-związków[10]).

---

[1]) Z. physiol. Chem. **148.** 155 (1925); Gazz. chim. ital. **55.** 824 (1925); Ann. Repts. Soc. Chem. Ind. **11.** 611. (1926).
[2]) J. Am. Chem. Soc. **48.** 2158 (1926); Ann. Repts. Soc. Chem. Ind. **11.** 611. (1926).
[3]) Proc. Nat. Acad. Sci. **11.** II. 768 (1925); Ann. Repts. Soc. Chem. Ind. **11.** 611. (1926).
[4]) Ber. **58.** 693 (1925); Ann. Repts. Soc. Chem. Ind. **10.** 564. (1925).
[5]) Chem. Zentr. 1926. II. 1069; Ann. Repts. Soc. Chem. Ind. **11.** 609. (1926).
[6]) P. ang. 225236; P. fran. 577371; Compt. rend. **176.** 1156; Chem. Zentr. 1924. I. 1422; 1927. II. 1308; Ann. Repts. Soc. Chem. Ind. **11.** 610. (1926).
[7]) P. ang. 250287; 263142; Chem. Zentr. 1927. I. 1749, 1950; II. 977; 2714. Chem. Abstracts. 1928. 140; Ann. Repts. Soc. Chem. Ind. **11.** 610. (1926).
[8]) P. fran. 624028; Chem. Zentr. 1927. II. 2229.
[9]) P. ang. 142947 (1919); Raiziss and Gavron Organic arsenical compounds 1923. 238.
[10]) P. fran. 613691; 618126; P. kanad. 618126; P. ang. 255839; 255861; Chem. Zentr. 1927. II. 1082; 2352.

Na uwagę zasługuje metoda redukcji odpowiednich kwasów arsinowych za pomocą kwasów formaldehydosulfoksylowego, dwuformaldehydosulfoksylowego i acetonosulfoksylowego w 50°, dająca arsenozwiązki łatwo rozpuszczalne w akaljach [1]) w przeciwstawieniu do produktów otrzymywanych innemi metodami.

Ważnemi półproduktami do otrzymywania mieszanych aromatycznych [2]) i aromatyczno-heterocyklicznych arseno-związków są kwasy benzofeno- i benzaldehydoarsinowe [3]) oraz ich pochodne hydrazynowe i semikarbazonowe [4]).

Do otrzymywania ich może służyć metoda Schellera i metoda Meyera [5]), dotychczas stosowana tylko w szeregu tłuszczowym, polegająca na ogrzewaniu chlorowcowych pochodnych (p-bromo-acetofenon) z arseninem sodowym do 150—200° w obecności sproszkowanej miedzi jako katalizatora.

Szereg akaliodów zamieniono w arsenilowiniany, lecz ich własności farmaceutycznych nie opisano [6]).

Arsiniany chininy opatentowane przez fabrykę Hoffmann-La Roche [7]) prawdopodobnie nie posiadają własności bakterjobójczych [8]).

Spreparowano szereg pochodnych kwasu chinolino-2-p-feniloarsinowego jednak wszystkie były bardzo trujące [9]).

III. Dwuazonium kwasu arsanilowego połączono z różnemi ftaleinami, ale produkty posiadają tylko ślady własności bakterjobójczych i nie są używane jako indykatory [10]).

VI. Opatentowany został związek zasady salwarsanu z dekstrozą i piperazyną, niedrażniący i łatwo rozpuszczalny, oraz mieszanina salwarsanu z mannitem i solą kuchenną trwała w roztworze i nadająca się do zastrzyków [11]). Zaproponowano mieszaniny pochodnych arsenobenzolu z formaldehydosulfoksylanami innych amin. Wzrasta przytem *dosis tolerata*, przeliczona na zawartość arsenu, a praktycznie nie spadają własności terapeutyczne [12]).

N,N'-dwuacetylo 5,5'-dwujodo-pochodna zasady salwarsanu okazała się trwała w roztworach wodnych i nie powoduje pobocznych reakcyj w organizmie [13]).

Opatentowano sole bizmutowe i innych metali zasady salwarsanu i pochodnych [14]).

Na zakończenie zaznaczę, że w J. Am. Chem. Soc. wyszedł szereg artykułów z których warto skorzystać przy pracach nad salwarsanem i półproduktami [15]).

---

[1]) P. fran. 618973; P. ang. 255892; Chem. Zentr. 1927. II. 1083.
[2]) P. ang. 249584; P. fran. 589836; Chem. Zentr. 1927. I. 804; II. 867.
[3]) P. austr. 100211; Chem. Zentr. 1927. I. 357.
[4]) P. ang. 235864; Chem. Zentr. 1927. I. 180; II. 2713.
[5]) Ber. **16**. 1440. (1883).
[6]) J. Pharm. Chim. [VIII]. **1**. 571 (1925); **2**. 5 (1926); Chem. Zentr. 1925. II. 1472; Ann. Repts. Soc. Chem. Ind. **10**. 564. (1925).
[7]) P. ang. 259153; Chem. Zentr. 1927. I. 1744; II. 867.
[8]) Ann. Repts. Soc. Chem. Ind. **11**. 610. (1926).
[9]) J. Am. Chem. Soc. **47**. 826, 3058 (1925); Ann. Repts. Soc. Chem. Ind. **10**. 563, (1925).
[10]) J. Am. Chem. Soc. **47**. 2244 (1925); Ann. Repts. Soc. Chem. Ind. **10**. 564. (1925).
[11]) Chem. Zentr. 1925. I. 1529; Ann. Repts. Soc. Chem. Ind. **10**. 564. (1925).
[12]) P. kanad. 245556; Chem. Abstracts **19**. 2390. (1925).
[13]) Chem. Zentr. 1926. II. 2159.
[14]) P. fran. 592975; 30671; Chem. Zentr. 1927. I. 1744; P. fran. 617063; Chem. Zentr. 1927. II. 1083.
[15]) J. Am. Chem. Soc. Salwarsan: 1919. 445; 1921. 2202; 1922. 847, 854, 2334; 1923. 1316, 1807, 2182; 1925. 2712; Analiza: 1921. 643; 1922. 2578; 1923. 1807; Półprodukty: 1923. 2188; 1919. 453; 1920. 828.

12. GARBARSTWO, SKÓRA, KLEJ, GARBNIKI.

Połączenia tytanu i ich zastosowanie w garbarstwie przy wykańczaniu skór. — *Cuir techn.* ***16.*** *333, (1927).*

Tytan odkryli w przyrodzie G r é g o r (1791), badając piasek czarny Kornwalji i K l a p r o t h (1794), analizując ziemie pochodzenia węgierskiego. Jako wolny metal otrzymał go pierwszy B e r z e l i u s (1824). Zastosowanie techniczne tytanu zawdzięcza się dopiero badaniom R o s s i e g o, który odkrył stal ferrotytanową. Najważniejszą rudą tytanu jest magnetyt tytanowy, mieszanina magnetytu i illmenitu (tytanianu żelaza), zawierający 1—20% tytanu. Najpospoliciej jednak występuje tytan jako składnik piasku nadmorskiego, zwłaszcza na wybrzeżu Florydy. Tlenek tytanu oddziela się od żelaza rud magnetytowych przez zastosowanie separatorów magnetycznych. Pierwsze zaczątki przemysłu tytanowego powstały przy Niagara Falls w r. 1907. Zastosowanie tlenku tytanu jako barwnika mineralnego zawdzięcza się badaniom R o s s i e g o i B a r t o n a. W czasie wojny powstały dwie fabryki specjalne, produkujące trzy typy barwników tytanowych. Przeróbka polega na traktowaniu tlenku kwasem siarkowym, przyczem tworzy się siarczan tytanu rozpuszczalny w wodzie. Z roztworów wodnych przez silne rozcieńczenie wydziela się wskutek hydrolizy biały kolloidalny osad zasadowy siarczanu, który przez prażenie przechodzi w tlenek tytanu. Najlepszą bielą t. zw. blanc fix jest farba, złożona z TiO_2 (25%) i $BaSO_4$ (75%). Biele tytanu odznaczają się szczególnie cennemi własnościami dla celów wykończania ze względu na swą dużą nieprzepuszczalność i zdolność kryjącą (3—4 razy większą niż bieli ołowiowej, w stosunku do wagi). Przy wykończaniu skór bardzo delikatnych, gdy chodzi o pokrycie powierzchni bez zatarcia ziarna, zastosowanie farb tytanowych ma duże znaczenie, pozwala bowiem już przy pomocy bardzo cienkiej warstwy farby uzyskać pożądany efekt. Inną cenną właściwością farb tych jest ich duża odporność chemiczna i fizyczna, odporność na wpływ czynników chemicznych, zawartych w skórze i na działanie światła. Biel tytanowa staje się na słońcu raczej jeszcze bielsza. Można ją stosować z korzyścią zwłaszcza do wykończania skór bokowych (croûte), gdzie chodzi o zakrycie plam i nierówności powierzchni.

K. D.

Skóry sztuczne. — **HUTIN.** — *Cuir techn.* ***16.*** *367. (1927).*

Rozwój fabrykacji skór sztucznych. Według G. G. G i v e n a i Chem. Trade J. roczna produkcja skóry sztucznej, fabrykowanej przy pomocy nitrocelulozy, wynosi około 40 miljonów jardów kwadr. W tej olbrzymiej cyfrze zawarta jest konsumcja karosseryj fabryk Forda. Na czem polega fabrykacja skóry sztucznej? Jest to tkanina bawełniana gatunku specjalnego (moleskin, satyna, shirting i t. p.) wykonana bez zarzutu, bez żadnych nierówności, gruzłów, — z nakładem warstwy, pokrywającej ją możliwie trwale, silnie przylegającej i imitującej wyglądem swym zupełnie skórę naturalną. Warstwę tę otrzymuje się, pokrywając tkaninę rodzajem lakieru, który otrzymuje się przez zmieszanie rozczynu nitrocelulozy z barwnikiem odpowiednim oraz czynnikami uplastyczniającemi, nadającemi „skórze" podatność i łagodność dotyku. Zastosowanie takiego artykułu jest dziś ogromne, zwłaszcza dla pokryć karosserji automobilowej, tapiserji meblowej, dla poduszek automobilowych, artykułów podróżnych, nadto, lżejsze gatunki do opraw książkowych, aparatów fotograficznych. Skórę sztuczną, dobrze fabrykowaną trudno odróżnić według G i v e n a na pierwszy rzut oka od skóry prawdziwej. Zdarza się nawet obecnie często, że skórę prawdziwą pokrywa się warstwą opisanego wyżej werniksu, by jej nadać

piękny wygląd, podobny do skóry sztucznej. Przełom w stosowaniu nitrocelulozy do tych celów wywołało wprowadzenie octanu amylu jako rozczynnika z końcem XIX wieku. W tym czasie płaciło się za 1 funt nitrocelulozy 2—2$^1/_2$ dolara obecnie cena ta znacznie spadła wskutek ulepszenia fabrykacji, natomiast cena octanu amylu wskutek zwiększenia się konsumcji wzrosła. Stosując werniks oparty na nitrocelulozie, musi się dla utrzymania giętkości, podatności, niełamliwości „skóry" oraz uniknięcia garbów wprowadzać do masy werniksowej pewne składniki zmiękczające t. zw. ciała uplastyczniające ją. Takiemi czynnikami były dawniej oleje schnące, wzgl. nawpółschnące, z dodatkiem nieco siarki i poddane działaniu tlenu. Skóry sztuczne są bardzo poszukiwane w przemyśle. Ich zaletą jest to, że można je otrzymać w postaci dużych regularnych zwojów, jako materjał szeroki i dowolnie długi, że stosując je nie ma się tylu odpadków co przy skórze prawdziwej. Wobec tego, że octan amylu jest dziś bardzo drogi stosuje się jako rozczynnik nitrocelulozy aceton. Sztuczną skórę musi się, po naciągnięciu warstwy werniksowej na materję bawełnianą, suszyć w specjalnie urządzonych suszniach z przepędem ciepłego powietrza, aby usunąć z niej przykrą woń. W ostatnich czasach sposób przyrządzenia lakieru ulega zmianom; jako rozczynnik stosuje się mieszaniny alkoholu denaturowanego z węglowodorami aromatycznemi, zamiast olejów wpółwysychających używa się oleju rycynowego, który ma tę zaletę, że zapobiega zbyt silnej zapalności masy. Bardzo skomlikowaną jest operacja wykończania „skór", gdzie trzeba doskonałych robotników specjalistów wyćwiczonych dla uzyskania produktu równego o należytej barwie, ziarnie i połysku. *K. D.*

Odwłasiające działanie soli cynawych. — H. B. MERILL. — *J: Am. Leather Chem. Assoc.* 22. *230—36. (1927).*

Autor stwierdził, że dodanie małych ilości chlorku cynawego do kąpieli wapiennych wpływa podobnie jak obecność siarczku sodu. Sam chlorek cynawy nie działa odwłasiająco, bez wapna. Chlorek cynowy natomiast nie działa przyspieszająco na proces odwłasiania, nawet w obecności wapna. Wartość P_H rozczynów ma wielkie znaczenie na przebieg procesu odwłasiania zapomocą $SnCl_2$. Przy $P_H = 11{,}4$ występuje bardzo słabo działanie rozluźniające. Wpływ odwłasiający przy $P_H = 11{,}8$ potęguje się i zachodzi zupełne odwłosienie. Działanie soli cynawych w alkalicznem środowisku przypisuje autor zdolności redukującej tego czynnika (podobnie jak u siarczku sodowego) wskutek czego wiązania atomów siarki w ciałach białkowych (cząsteczek cystyny) ulegają rozluźnieniu pod wpływem tych czynników.

K. D.

Wpływ materjałów wypełniających na odporność skóry podeszwowej, na rozdarcie i zdolność rozciągania się.

Przeprowadzono badania nietylko ze skórą ale i z różnemi tkaninami porównawczo, impregnując je zapomocą roślinnych ekstraktów garbnikowych gumy tragantowej, parafiny, łojku, olejów sulfuracyjnych i t. p. i badając zmiany własności danych materjałów. Z prób wynika, że zarówno ekstrakty garbnikowe jak i oleje sulfuracyjne podwyższają odporność na rozerwanie, podczas gdy tragant, łojek, parafina ją obniżają. Materjały o większej odporności na rozerwanie wykazują też mniejszą zdolność rozciągania. Według poglądu autora własności fizyczne skóry podeszwowej zależą od rodzaju materjału wypełniającego w znacznym stopniu. *K. D.*

Sposób wprowadzania kauczuku do skór. — E. KNECHT. — *P. franc. 617278.*

Dotychczasowe metody kauczukowania miały tę wadę, że dawały materjał zbyt łamliwy i kruchy. Sposób nowy pozwala uniknąć tej wadliwości. Skórę przed kauczukowaniem ogrzewa się wpierw przez 24 godz. w kąpieli powietrznej w temp. około 50°, poczem dopiero i to bezzwłocznie zanurza się ją w rozczynie kauczuku i essencji, która zatyka pory skóry wstrzymując dostęp wilgoci do wnętrza skóry. Sposób ten podnosi trwałość skóry, którą można jeszcze zwiększyć dodając siarki i następnie wulkanizując materjał na ciepło w odpowiedniej temperaturze, niezbyt niskiej. Przy tem postępowaniu, przy dość silnem nawet ogrzaniu, nie zachodzi obawa wytworzenia się kruchego materjału jako produktu końcowego. *K. D.*

Sposób otrzymywania garbników. — I. G. FARBENINDUSTRIE AK. GES. — *P. niem. 433162.*

Polega na działaniu czynnikami utleniającemi zwłaszcza kwasem azotowym i gazami, zawierającemi tlenki azotu na produkty kopalne, jak węgiel kamienny, brunatny, torf i t. p. Przed utlenianiem oczyszcza się materjał surowy dla wyeliminowania żelaza działaniem kwasów. *K. D.*

Sposób otrzymywania garbników. — I. G. FARBENIDUSTRIE A. G. — *P. niem. 438199.*

Polega na działaniu kwasem azotowym lub tlenkami azotu na węgiel drzewny o zawartości tlenu około 9% lub wyżej, licząc na zupełnie suchy węgiel po odtrąceniu zawartości popiołu. *K. D.*

Sposób garbowania. — DR. SCHAPINGER. — *P. niem. 439521.*

Metoda polega na 1) poddawaniu skór przed właściwem garbowaniem i przez czas krótki działaniu rozczynów rozc. ciał organicznych nie garbujących albo słabo garb., jak np. kwasu galusowego, taniny galusowej, pirokatechiny, rezorcyny, pirogalolu i kwasów arom. dwu lub trójhydroksylowych, naftoli, chinonów i następnem farbowaniu przez kilka godzin ekstraktami dość silnie zgęszcz., albo 2) na modyfikacji sposobu powyższego, przez działanie wstępne na skóry mieszaninami rozczynów ciał niegarbnikowych i ekstraktów garbnikowych i następnem garbowaniu właściwem. *K. D.*

Sposób fabrykacji materjałów garbnikowych syntetycznych. — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. — *P. ang. 251294.*

Ciała o własnościach garbujących otrzymuje się, kondensując hydroksypochodne serji arom. (fenoloalkohole) z kwasami sulfonowemi lub ich pochodnemi. Można też stosować alkohole, fenole lub połączenia chlorowców chem. aktywne np. chlorek benzylu, benzoilu i t. p. Np. sulfonuje się naftalin i masę zadaje się albo alkoholem oksybenzylowym albo izopropylowym albo chlorkiem benzylu. Produkty otrzymane w ten sposób wykazują własności wybitnie silnie garbujące. *K. D.*

Kwasowość skór chromowych. — K. H. GUSTAWSON. — *J. Am. Leather Chem. Assoc. 22. 60. (1927).*

Autor zwrócił już poprzednio uwagę na to, że przy oznaczaniu zawartości chromu i soli kwaśnych chrom. w skórze nie rozróżnia się należycie natury kwa-

sowości określanej analitycznie i stwierdził, że obok kwasów związanych kompleksowo i trwale z chromem istnieje osobna kwasowość, zatrzymana przez substancję proteinową skóry, którą można usunąć łatwo przez dyfuzję zapomocą stopniowego zobojętniania odpowiedniemi czynnikami zasadowemi. Autor obmyślił specjalną metodę rozróżniania i określania tych dwu postaci zasadowości, polegającą na zastosowaniu pirydyny, jako słabej zasady, mieszającej się z wodą, o odpowiedniej zdolności zobojętniającej dla $P_H = 8$. Skórę badaną wymytą wprzód, wyżętą i wysuszoną ekstrahowano w zwykłej temperaturze rozczynem pirydyny $4\,^0/_0$-wym w stosunku 100 *cm* na 4 *g* kollagenu, poczem skórę analizowano. W ten sposób stwierdzono, że w skórach chromowych cała kwasowość związana bezpośrednio z proteinami skóry da się usunąć bez naruszenia tej, która znajduje się w skórze związana kompleksowo z chromem i w ten sposób określić ją oddzielnie. Metoda ta zdaniem autora powinna doprowadzić do wyjaśnienia pewnych dotąd zagadkowych stron procesu garbowania chromowego. *K. D.*

Uwagi o t. zw. dojrzewaniu skór chromowych. — H. GUSTAWSON. — *J. Am. Leather Chem. Assoc.* **22.** *102. (1927).*

Celem tej pracy było stwierdzenie doświadczalne skutków t. zw. dojrzewania skór, procesu, przy którym, jak przypuszczano dotąd, bez dowodów na to, zachodzić ma wskutek magazynowania zwiększanie się kwasowości w skórach chromowych. Dla stwierdzenia kwasowości skóry, powstałej przez zhydrolizowanie się kompleksu chromowego, zawartego w skórze, autor zastosował wspomnianą wyżej metodę ekstrakcji zapomocą pirydyny, która pozwala rozróżnić dwa rodzaje kwasowości, istniejącej w skórach chromowych. W ten sposób udało mu się uzyskać próbki skóry zupełnie wolnej, wskutek odpowiedniego wykończenia, od wszelkiej swobodnej, niezwiązanej kwasowości (tj. związanej tylko dermicznie, przez skórę). Próbki te po zamagazynowaniu w ciągu różnych odstępów czasu poddawano analizie. Na podstawie analiz autor stwierdza, że w skórach garbowanych zapomocą metody jednokąpielowej kompleks chromowy, zawarty w nich, jest podatniejszym do hydrolizy i wydziela wskutek tego łatwiej pod wpływem wilgoci wolną kwasowość, podczas gdy u skór garbowanych dwukąpielowo proces ten odczepienia kwasu praktycznie jest zrazu prawie niedostrzegalny. Autor przypuszcza stąd, że kompleksy chromowe, tworzące się przy tych dwóch różnych metodach garbowania mają różny charakter chemiczny wskutek ich odrębnego sposobu związania ze skórą. Przy dłuższem przechowywaniu jednak tendencja do hydrolizy zdaje się wzmagać, tak że po kilkutygodniowem magazynowaniu stopień shydrolizowania kompleksu chromowego i odczepienia kwasowości u obu gatunków skóry staje się jednakowy. W ten sposób autor stwierdza doświadczalnie słuszność zapatrywań praktyków, że skóry chromowe wskutek dłuższego procesu t. zw. dojrzewania ich stają się bardziej kwaśnemi, przy równoczesnem ustalaniu się składu kompleksu chromowego w nich zawartego. Dlatego też skóra stara chromowa wykazuje znacznie większą odporność na wpływy czynników odgarbowujących w porównaniu z świeżo garbowaną. *K. D.*

Zastosowanie ekstraktu sulfito-celulozowego jako środka garbującego. — E. L. WALLACE i R. C. BOWKER. — *Bur. Standards Tech. Paper 21.*

Autorzy analizowali ekstrakty sulfitocelulozowe, uzyskane przez zobojętnienie $CaCO_3$, strącenie wapnia zap. kwasu siarkowego i podgęszczenie przesączu, do 30^0 *Bé.* Z analiz wynika, że zawartość garbnika w takim produkcie zbliża się do koncentracji zwykłych ekstraktów garbnikowych, zawartość zaś ciał niegarbnikowych

jest wyższa. Stosunek procentowy ogólnej ilości ciał stałych pochłanianych przez skórę jest odpowiednio niższy. Próby garbowania z zastosowaniem tego rodzaju ekstraktu sulfito-celulozowego samego i w mieszaninie np. z kwebraczo, korą dębową, katechu i drzewem kasztanowem, wykazały, że proszek skórny przy jednakiem P_H, jednakowej zawartości ciał stałych absorbuje w jednakim czasie do 70—75% ilości garbnika w porównaniu z ekstraktami garbnikowemi roślinnemi i że wiąże go silnie. W mieszaninie z ekstraktami garbnikowemi roślinnemi 1/3 garbnika roślinnego da się zastąpić ekstraktem sulfitocelulozowym bez straty na wartości garbnikowej. Ekstrakt ten zdaje się działać pobudzająco na rozpuszczanie się garbników nierozpuszczalnych, zawartych w ekstrakcie kwebraczowym. Przez garbowanie wstępne zapomocą ekstraktu sulfitocelulozowego i następne garbowanie roślinne albo też garbowanie mieszaninami 1/3 ekstraktu sulf.-cel., 1/3 kasztanowego i 1/3 katechowego otrzymuje się skórę, która co do barwy i innych własności niczem nie różni się od zwyczajnej garbowanej roślinnie. Zastosowanie ekstraktu sulfitocelulozowego pozwala skrócić czas garbowania, zaoszczędzić kosztów drogiego garbnika i uzyskać kwasowość, potrzebną dla procesu garbowania.

K. D.

Otrzymywanie kwasów sulfonowych, o działaniu garbującem. — I. G. FARBENINDUSTRIE. A. G. — *P. niem. 445569.*

Metoda polega na sulfonowaniu eterów pochodnych dwuarylo-metyleno-fenoli ($Ar. O. CH_2. O. Ar$). Np. na eter metyleno-dwufenylowy (produkt działania chlorkiem metylenu na fenol) działa się kwasem siarkowym lub chlorosulfonowym. Ciała tak otrzymane odznaczają się zdolnością garbowania i tworzą skórę podatną, bardzo trwałą. *K. D.*

Otrzymywanie środka odwłasiajacego, dla skór. — RENÉ BOTSON. — *P. franc. 617628.*

Siarczek sodu lub inne siarczki poddaje się w zamkniętym autoklawie ogrzewaniu z parą wodną pod ciśn. 4—5 *atm*. Otrzymany płyn zadaje się małą ilością olejku terpentynowego i po przesączeniu rozcieńcza się równą ilością $NaOH$ (o tej samej koncentracji co płyn) poczem sączy stę powtórnie i poddaje krystalizacji. Np. Na_2S handlowy poddaje się działaniu pary wodnej i rozczyn ciemny zadaje się w $1^0/_0$ olejkiem terpentynowym, pozostawia się przez 24 godz. w spokoju, sączy, zadaje $NaOH$, sączy ponownie od zielonego osadu i podparowuje do $50^0/_0$, t. j. aż do rozpoczynającej się krystalizacji. Kryształy odcentryfugowuje się. Dla użycia rozpuszcza się w ciepłej wodzie i nastawia do pożądanego stężenia. W rozczyny takie wprowadza się skóry na 2—48 godzin, poczem włosie łatwo wychodzi. W razie potrzeby można skóry zobojętniać słabym kwasem. Środek ten można stosować też do odwłasiania skóry ludzkiej przy odpowiedniem zmniejszeniu ilości dodawanego $NaOH$. Ług sodowy da się zastępować innemi wodorotlenkami alkalicznemi, Na_2S zaś innemi siarczkami alkalicznemi lub As_2S_3. *K. D.*

Wydawca: „Chemiczny Instytut Badawczy“, Warszawa.
Redaktor odpowiedzialny: Prof. Dr. Kazimierz Kling.

Z DRUKARNI ZAKŁADU NARODOWEGO IMIENIA OSSOLIŃSKICH WE LWOWIE
POD ZARZĄDEM KAZIMIERZA FIGWERA.

Największe wydobycie pierwszorzędnego węgla gazowego na Górnym Śląsku.